
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: N2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: Přírodovědné inženýrství

Simulace chemických reakcí v kolonovém experimentu

Simulation of chemical reaction in a column experiment

Diplomová práce

Autor: Bc. Vratislav Žabka

Vedoucí práce: doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.

V Liberci 29. 5. 2009

zadání

Poděkování

Poděkování patří zejména vedoucímu diplomové práce, panu doc. Janu Šemberovi Ph.D., za jeho pomoc při řešení veškerých problémů spojených s touto prací, za četné konzultace a potřebné rady. Dále bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Josefu Zemanovi, CSc. za cenné informace o práci s The Geochemist's Workbench.

Prohlášení

Anotace

Zpráva popisuje úpravy programu pro výpočet jednodimenzionálního modelu transportu látek v horninovém prostředí a chemických reakcí mezi nimi, který byl vytvořen Martinem Vitoušem. Ten vyšel z modelu vytvořeného Ing. Vladimírem Wasserbauerem, CSc. v podniku DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž pod Ralskem a z pokusů provedených Ing. Ladislavem Gombosem tamtéž.

V úvodu práce jsou popsány úpravy a změny provedené v programu s cílem přiblížit se reálné podstatě kolonového experimentu. V dalších kapitolách popisujeme práci na procesu zahrnutí výpočtů termodynamické rovnováhy do modelu transportu pomocí sady geochemických programů Geochemis's Workbench. Dále navrhujeme několik metod začlenění výpočtu termodynamické rovnováhy do samotného transportu a v závěru navzájem srovnáváme výsledky těchto metod z hlediska přesnosti a časové náročnosti.

Annotation

This report describes modification of the program for calculation a one-dimensional model of solution transport in rock environment and chemical reactions between them. The Transport program was created by Martin Vitouš. It comes from the model developed by Ing. Vladimír Wasserbauer, CSc. in the company DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž pod Ralskem and from experiments conducted by Ing. Ladislav Gombos in the same company.

In the beginning of this document, there are described modifications of the Transport program. It was created to approach the real principle of a column experiment. In next chapters, we described our work on the process of inclusion of chemical equilibrium calculations to the model of transport. The applied program was React from The Geochemist's Workbench package. Further we suggest a few methods of chemical equilibrium calculation in the process of transport. Finally we are compare results of these methods with respect to computational time and accuracy between them.

Obsah

Použité symboly	9
Úvod	10
1 Popis kolonového experimentu	12
2 Program Transport	16
2.1 Původní model.....	16
2.2 Příklady metod z původního modelu	18
2.2.1 Prosté míchání.....	18
2.2.2 PhreeqC	19
2.3 Parametry původního modelu	19
2.4 Úpravy transportu	20
2.4.1 Nastavení parametrů kolony.....	20
2.4.2 Výstupní baňka	26
2.4.3 Vstupní a výstupní komora.....	28
2.4.4 Difúze – disperze podél kolony	31
2.4.5 Oprava pH.....	39
2.5 Porovnání starého a nového transportu	39
3 GWB.....	44
3.1 Rovnováha vstupních roztoků	44
3.2 Hledání množiny minerálů.....	48
3.2.1 Model kolony bez transportu.....	49
4 Komunikace mezi programy.....	55
4.1 Metoda samostatného spouštění výpočtu „chemie“	55
4.2 Časová náročnost.....	56
4.3 Metoda hromadného počítání chemické rovnováhy	56
5 Metody počítání chemické rovnováhy v koloně	58
5.1 Prosté míchání	58
5.2 Prosté míchání s výslednou baňkou	58
5.3 Metody čela kontaminace	59
5.3.1 Metoda čela kontaminace, varianta 1	60
5.3.2 Metoda čela kontaminace, varianta 2	60
5.4 Podmíněné metody	63
5.4.1 Silné srážení.....	63

5.4.2	Pomalé srážení	64
5.4.3	Srážení pouze u jedné dvojice roztoků	64
5.5	Metoda „chemie vždy“	64
5.6	Kombinovaná metoda	66
6	Výsledky.....	68
6.1	Srovnání vlivu koeficientů citlivosti na výsledky výpočtu	68
6.2	Provedené výpočty	73
6.2.1	Výpočty bez výrazných odchylek.....	73
6.2.2	Druhá část experimentu.....	77
6.2.3	Vliv rovnováhy v komorách	79
6.2.4	Přínos metody čela kontaminace	80
6.3	Diskuze výsledků.....	83
6.4	Náznak kalibrace.....	84
7	Směry dalšího vývoje.....	88
	Závěr	89
	Použitá literatura.....	90
	Přílohy.....	91
A.	Práce s programem Transport	91
A.1	Nastavení výpočtu jednotlivých metod	92
A.2	Nastavení parametrů čela kontaminace.....	94
A.3	Nastavení pro baňku	95
A.4	Omezení či rozšíření metod	96
A.5	Objem komor a poločasy výměn	96
A.6	Další nastavení	97
A.7	Automatické spouštění	99
B.	Obsah CD	100

Použité symboly

V následujícím seznamu jsou uvedeny symboly použité v jednotlivých kapitolách pro matematické vyjádření několika fyzikálních a chemických dějů či situací v koloně. Rozměry jsou v základních jednotkách a uvádíme je za popisem jednotlivých symbolů. Některé symboly použité přímo v práci mají pouze lokální význam a nevyskytují se na více místech, proto zde nejsou uvedeny.

Kromě symbolů bychom zde chtěli zavést ještě jeden termín, který by měl zpřehlednit některá místa v textu a zjednodušit názvy vybraných metod, přestože není názvoslovně korektní. Místo sousloví výpočet termodynamické rovnováhy budeme psát zkráceně výpočet „chemie“.

$c_j^i(t)$	objemová koncentrace roztoku i (1 – roztok 1, 2 – roztok 2, 3 – ložisková voda) v buňce j a čase t , [-]
C_j^i	hmotnostní koncentrace látky ve vstupním roztoku i , v buňce j , [$M \cdot L^{-3}$]
C_j	hmotnostní koncentrace látky roztoku, v buňce j , [$M \cdot L^{-3}$]
$Q(t)$	průtok v čase t , [$L^3 \cdot t^{-1}$]
N	počet buněk, [-]
V_j	Objem buňky j , [L]
Δx	velikost buňky, [L]
Δt	délka kroku, [t]
t_{VB}, t_{VK}	poločasy výměny mezi buňkami a mezi buňkou a komorou, [t]
t_{mrtv}	mrtvá doba, [t]
V_{mrtv}	mrtvý objem, [L^3]
D_K, D_B	difúzní koeficienty, [t^{-1}]
K, k	citlivostní koeficienty, [-]
n_a	aktivní pórovitost, [-]
r	poloměr kolony, [L]
v	výška kolony, [L]
Q_{max}	maximální hodnota průtoku kolonou, [$L^3 \cdot t^{-1}$]
Δt_{max}	nejdelší stabilní časový krok, [t]

Úvod

Simulované kolonové experimenty byly provedeny pro vytvoření lepší představy o situaci na konkrétní lokalitě ve Stráži pod Ralskem, kde jsou státním podnikem DIAMO prováděny sanace uranových dolů. Kromě probíhajících sanací je zde připravováno testování metody neutralizace in-situ. Navrhovaná metoda spočívá ve vtláčení zásaditých roztoků do silně kyselých podzemních vod.

Kolonový experiment má poskytnout informace o vlastnostech a tedy i o chování roztoků v podzemí. Problémem je ale velká rozloha oblasti, na které by měla proběhnout sanace, a tedy i nehomogenita prostředí a složení podzemních roztoků. Pro získání dostatečného množství informací by tedy bylo potřeba udělat nerealné množství experimentů.

Proto byl vytvořen model kolony, který měl v nepoměrně kratším čase poskytnout informace srovnatelné s výsledky kolonových experimentů. Tento model je v současnosti využíván ke svému účelu. Hlavním úkolem této práce bylo dokázat, že jeho výsledky jsou dostatečně přesné, nebo že je alespoň nelze výrazně zpřesnit. V případě, že výpočty zpřesnit lze, bylo cílem dosáhnout tohoto zlepšení s využitím přiměřeného výpočetního času.

Původní model kolony, popsáný v práci [2], používá k určení chemických vlastností jednoduché matematické postupy na základě aritmetického výpočtu koncentrací nebo tabulku koncentrací jednotlivých složek pro různé poměry tří roztoků spočítanou geochemickým programem PhreeqC. Zdrojový kód k tomuto programu je společně s dalšími důležitými informacemi k nalezení na adrese [9], proto se dá zakomponovat do samotného programu Transport. Na druhou stranu program PhreeqC nenabízí tolik možností jako jiné komerční programy. Naším cílem tedy bylo přidat do modelu možnost přímého volání jiného geochemického programu v průběhu výpočtu transportu, kterým byl v našem případě program React ze sady Geochemist's Workbench, a porovnat výsledky získané z obou modelů.

V průběhu vytváření a testování jednotlivých metod jsme původní program dále upravovali. Cílem těchto úprav nebylo pouze přiblížit se k naměřeným hodnotám, byť za cenu zmenšení věrohodnosti modelu, ale právě naopak zahrnout do výpočtu větší počet dějů či vlastností kolony, které mají základ v naší představě o skutečnosti. Kromě navržení několika postupů výpočtu termodynamické rovnováhy tedy práce zahrnuje i popisy jednotlivých úprav vlastního modelu s analýzou jejich vlivu na průběh i konečný výsledek výpočtu.

1 Popis kolonového experimentu

Kolonové experimenty realizoval Ing. Ladislav Gombos ve společnosti DIAMO, s.p., o.z. TÚU, Stráž pod Ralskem. Princip spočívá v tom, že horninový blok, upravený do tvaru válce (budeme ho nazývat kolonou), nechal nasytit ložiskovou cenomanskou vodou. Její složení, stejně jako složení ostatních použitých roztoků, můžete najít v tab. 1-2 převzaté ze zprávy [10]. Samotný experiment je sledován od chvíle, kdy se do vstupní komory začne vtláčet kyselý roztok (VP26-6163). Ze vstupní komory tento roztok proniká do horniny nasycené podzemní vodou, jejichž reakcí vzniká situace podobná stavu v podzemí. Kolona se následně nechá ustálit a poté se do ní začne vtláčet zásaditý roztok.

Sledování probíhá ve výstupní baňce, která následuje za výstupní komorou. Výsledný roztok byl z baňky odebírán a v určitých časových intervalech v něm byly měřeny koncentrace několika složek (SO_4^{2-} , Al, Fe) a pH (názvy složek jsou uváděny obdobně jako v programu). Následující tabulka tab. 1-1 převzatá ze zprávy [10] ukazuje parametry čtyř kolon, ve kterých byl prováděn tento experiment a složení a vlastnosti jednotlivých použitých roztoků. Tato práce je zaměřena především na kolonu s označením 48171. Na ostatních kolonách byly prováděny pouze některé srovnávací výpočty. Tato kolona byla nasycena ložiskovou vodou STCC-12, dále proplachována kyselou vodou VP26-6163 a nakonec zásaditým roztokem označeným jako „sliv A“ typ 1.

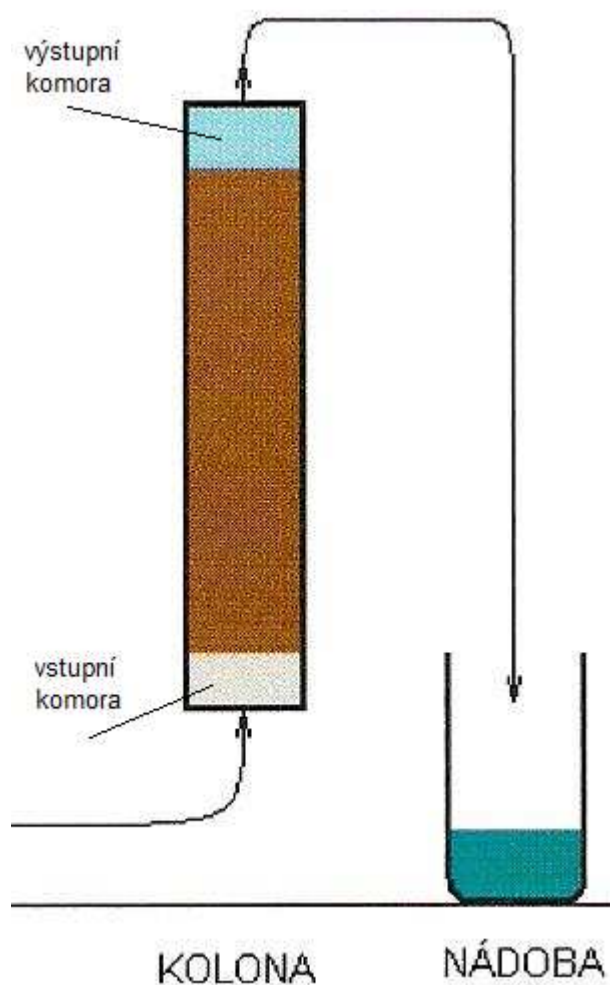
PARAMETRY KOLON					
		48171	48172	48174	48176
model. roztok		VP26-6163	238079A	VP26-6163	STPC-98
m0	g	8129	8009	7758	6402
L	cm	23.7	23.4	22.5	20.1
d vstup	cm	14.9	15.0	14.9	14.9
d výst.	cm	15.0	15.0	14.9	14.6
S výst.	cm ²	176.7	176.7	174.4	167.4
V hor.	cm ³	4160	4135	3923	3435
obj. hm. geom.	g/cm ³	1.954	1.937	1.978	1.864
obj. hm. změř.	g/cm ³	1.923	1.920	2.004	1.834
mer. hm.	g/cm ³	2.666	2.676	2.666	2.648
m1	g	12140	12060	11712	10205
m21	g	13420	13340	12860	11475
m22	g	13470	13410	12910	11481
m31	g	138	140	139	121
m32	g	132	128	120	135
m4	g	13200	13142	12651	11225
m5	g	1060	1082	939	1020
v výst	cm ³	139	135	127	142
poro celk.	%	26.7	27.6	25.8	29.6
poro syc.	%	25.5	26.2	23.9	29.7
saturace	%	95.5	94.9	92.6	100.3
m0	hmotnost suchého monolitu				
m1	hmotnost suchého monolitu po fixaci				
m21	hmotnost monolitu po nasycení (včetně komor)				
m22	hmotnost monolitu po nasycení (včetně komor) - kontrolní převážení po dosycení				
m31	hmotnost vody ve vstupní komoře				
m32	hmotnost vody ve výstupní komoře				
m4	hmotnost nasyceného monolitu bez komor				
m5	hmotnost vody v monolitu (= pórový objem v cm ³)				
v výst	mrtvý objem (výst. komora + komunikace)				

tab. 1-1: Parametry kolon. Tabulka i s popisky převzata z [10].

Modelová voda	STCC-12	„sliv A“ typ 1	„sliv A“ typ 2	STPC-98	VP26- 6163	238079A
pH (20 °C)	7.35	11.95	12.86	2.84	2.16	1.99
Eh (abs) (20 °C) [mV]	250	238	178	810	834	835
Spec. vodivost (20 °C) [mS/m]	20.3	413	413	334	1162	1837
Hustota [g/cm ³]	1.000	1.002	1.002	1.002	1.013	1.027
RL [mg/l]	---	2050	2390	4350	14600	35280
NH ₄ [mg/l]	---	93.5	83.1	68.8	230.7	461
Na [mg/l]	2.3	140	230	4	12	14
K [mg/l]	1.4	29.0	34.5	6.7	15.2	44.5
Mg [mg/l]	5.5	1.56	0.55	22.9	19.6	65.5
Ca [mg/l]	45	632	556	132	116	305
Fe [mg/l]	0.08	< 0.05	< 0.05	63.1	543.6	661
Al [mg/l]	0.10	< 0.5	< 0.5	444	1460	3760
NO ₃ [mg/l]	---	59	93	1	200	230
F [mg/l]	0.42	1.9	2.2	25	47	120
Cl [mg/l]	3.6	20	29	5.3	4.4	10
PO ₄ [mg/l]	---	---	---	2.6	73	56
SO ₄ [mg/l]	25.6	1009	1206	3080	10532	26450
H ₂ SO ₄ [mg/l]	---	---	---	< 1	300	891
HCO ₃ [mg/l]	159	---	---	---	---	---
As [mg/l]	---	---	---	0.06	1.9	6.5
Be [mg/l]	---	---	---	0.078	0.24	0.68
Cr [mg/l]	---	---	---	0.82	3.4	10.8
Mn [mg/l]	---	---	---	0.82	5.9	9.4
Ni [mg/l]	---	---	---	1.94	7.0	16.3
SiO ₂ [mg/l]	---	---	---	39	36	190
U [mg/l]	---	---	---	2.74	10	30.1
V [mg/l]	---	---	---	0.51	4	16
Zn [mg/l]	---	---	---	6.3	18.5	91.6

tab. 1-2: Tabulka složení a chemických vlastností jednotlivých roztoků (převzata z [10])

Na dalším obrázku je schematicky vyobrazen model kolony s vyznačenými důležitými částmi. Samotná hnědá oblast znázorňuje původní model kolony, který neobsahoval vstupní ani výstupní komoru, či jímací nádobu. V dalším textu bude tato nádoba zkráceně označována jako baňka. Jedním z přínosů této práce bylo doplnění programu o výpočet dějů souvisejících s těmito okrajovými částmi kolony. V dalším textu ([2.4 Úpravy transportu](#)) bude jejich význam i porovnání s původním modelem rozebráno podrobněji. Původním modelem je zde myšlen model kolony vytvořený M. Vitoušem, který je popsán v [2], na kterou navazujeme.



obr. 1-1: Schematický náčrt modelu kolony s vstupní a výstupní komorou a výstupní baňkou.

2 Program Transport

Pro vytvoření modelu kolony byl použit program Transport. Jeho hlavním úkolem bylo spočítat časový vývoj koncentrací složek dvou roztoků, které se spolu míchaly v koloně nasycené cenomanskou vodou z podzemních ložisek. Dále program počítal některé vlastnosti výsledného roztoku (hlavně pH). K tomu původně sloužily především dvě metody blíže popsané v [2]:

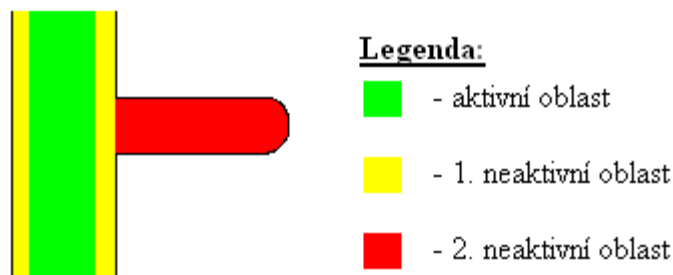
- počítání rovnováhy pomocí programu PhreeqC
- metoda prostého míchání

2.1 Původní model

Kompletní popis jedné z verzí programu Transport je možné nalézt v [2]. Zde uvádím pouze zkrácené shrnutí vycházející z této práce. Výpočet změn koncentrace v čase probíhá na základě dvou jevů. Těmi jsou advekce a výměna mezi jednotlivými porézními oblastmi. Rychlost advekce závisí na rychlosti vtlačení roztoků do kolony a na velikosti aktivní porózy. Naproti tomu výměna mezi oblastmi přímo závisí na rozdílu koncentrací roztoků v sousedních oblastech a na difúzních koeficientech, které obsahují i velikost plochy, přes kterou oblasti komunikují.

Zvolenou diskretizační metodou je metoda sítí. Prostorová diskretizace je volena pomocí ekvidistantně rozložených uzlů. Časová diskretizace je aproximována rostoucí posloupností časových kroků, které jsou stejné délky.

Zjednodušeně řečeno je model kolony rozdělen na zadaný počet stejně dlouhých úseků (dále jen „buněk“) a ke změnám dochází v určitých časových intervalech, které závisí na velikosti hodnoty průtoku kolonou. Každou buňku dělíme na tři části (obr. 2-1) a chemické vlastnosti jednotlivých částí jsou vyjádřeny průměrnou hodnotou koncentrace v každé z nich.



obr. 2-1: Trojí porózita – jde o myšlené rozdělení kolony na čtyři části. Neprostupnou horninu a tři porézní oblasti. Aktivní oblastí myslíme vnitřní část průtočných pórů, 1. neaktivní oblastí jsou oblasti kolem stěn průtočných pórů a 2. neaktivní oblastí jsou myšleny slepé póry (podrobněji popsáno v [2]).

Počáteční podmínkou je stav úplného nasycení všech buněk kolony ložiskovou vodou. Ke změně koncentrace v první buňce dochází tak, že se před ní zařadí pomyslná buňka s koncentrací nového vstupního roztoku. To probíhá v každém čase, kdy je průtok nenulový. Když je průtok nulový, žádná taková buňka zde není a ke změnám koncentrace v jednotlivých buňkách dochází pouze výměnou mezi jednotlivými porézními oblastmi, které přísluší každé buňce. Jako výstupní hodnota je brána situace v poslední buňce kolony.

Takovýto model zanedbává vstupní a výstupní komoru (obr. 1-1) i to, že ke změnám vlastností roztoků může docházet i v baňce na výstupu z komory. Množství roztoků v těchto zanedbávaných částech je nazváno „mrtvým objemem“ a v modelu je reprezentováno parametrem nazvaným „mrtvá doba“. Tento parametr udává čas, který ve skutečnosti potřebuje elementární objem roztoku k přemístění z poslední buňky kolony skrze výstupní komoru až do výstupní baňky. Závisí na parametrech kolony a na aktuální rychlosti průtoku. Výpočet mrtvé doby se prováděl podle vzorce

$$t_{mrtv} = \frac{V_{mrtv}}{Q} \quad (2-1)$$

2.2 Příklady metod z původního modelu

Všechny metody použité v původním modelu transportu počítaly pro zjednodušení s tím, že chemické reakce probíhající uvnitř kolony nemají vliv na mobilitu jednotlivých složek roztoku a je tedy možné vynechat výpočet „chemie“ uvnitř modelu kolony a provádět ho pouze na výstupu. Složení výstupního roztoku pak bylo interpretováno jako výsledek míchání původních roztoků v tom poměru, v jakém prošly kolonou. Chemickým složením rozumíme pH, p_e a koncentrace iontů v roztoku. Chemické složení bylo počítáno několika způsoby – pomocí tabulky vygenerované programem Phreeqc a prostým mícháním.

2.2.1 Prosté míchání

Tato metoda je používána jako základní i ve všech nově navržených modelech, neboť v programu dojde vždy nejprve k prostému míchání a rovnováha je počítána vždy až pro získaný roztok. Výslednou koncentraci každé látky v j -té buňce získáváme pouhým smícháním koncentrací látky ve vstupních roztocích v poměru koncentrací těchto roztoků, neboli podle vzorce:

$$c_j = \sum_i c_j^i \cdot c_j^i. \quad (2-2)$$

Zde používáme koncentraci roztoku v aktivní oblasti, neboť nás zajímá koncentrace látek vytékajících z kolony. V celém modelu je pracováno s koncentrací udávanou v jednotkách [mg/l]. Tato metoda odpovídá předpokladu, že po smíchání roztoků nedochází k žádným reakcím (rovnováha se ustavuje nekonečně pomalu). Vzhledem k tomu, že koncentraci vodíkových iontů uvádíme jako pH (v logaritmickém tvaru) musíme podle toho upravit i vzorec pro míchání

$$pH_j = -\log(\sum_i c_j^i \cdot \exp(-pH_j^i)), \quad (2-3)$$

přičemž indexy u pH_j zapisujeme analogicky indexům koncentrací c_j . Při odhadech pH model pracuje s molární koncentrací vodíkových iontů. Zde se dopouštíme zjednodušení skutečných dějů, neboť správnější by bylo pracovat s aktivitou vodíkových iontů. Pro původní model ale nebyl správný odhad pH důležitý, proto byl prováděn s tímto zjednodušením. V novém modelu došlo k některým úpravám odhadu (kapitola [2.4.5 Oprava pH](#)).

2.2.2 PhreeqC

Jelikož program Phreeqc počítá rovnovážný stav, odpovídá použití této metody případu, kdy by chemické reakce probíhaly velmi rychle a brzy by došlo k ustálení stavu. Princip této metody spočívá v tom, že předem pomocí programu Phreeqc určíme, jak by vypadalo složení výsledného roztoku při různých koncentracích vstupních roztoků a vody ve výstupním roztoku. Pomocí těchto hodnot potom pomocí lineární interpolace spočítáme konkrétní hodnoty koncentrací jednotlivých látek. Abychom mohli použít tuto metodu, je nejprve nutné vygenerovat tabulku koncentrací chemických látek, při různých poměrech vstupních roztoků (popsáno v [2]).

Tato metoda tedy také nepoužívá program PhreeqC během výpočtu programu Transport. Pracuje pouze s tabulkou hodnot příslušných pro různé poměry jednotlivých roztoků a podle svých předpokladů nemůže reagovat na změny chemických vlastností uvnitř kolony. Jedním z přínosů této práce je interaktivní spouštění výpočtu „chemie“ v libovolném čase i místě kolony (5.5 Metoda „chemie vždy“) podle potřeb modelu.

2.3 Parametry původního modelu

Posledním, co na původní verzi programu Transport zbývá popsat, je nastavení počátečních parametrů. Jelikož některé z nich nelze přesně určit (například aktivní a druhá poróznost nebo doby výměny), byly tyto parametry odhadovány experimentálně a pomocí expertních odhadů. Metodika kalibrace modelu vyšla z návrhu Ing. Vladimíra Wasserbauera, CSc. a je podrobně popsána v [2]. Počet buněk a délka kroku byly zvoleny tak, aby byl výsledek dostatečně přesný a aby výpočet netrval zbytečně dlouho. Poróznost a doby výměny vzešly z kalibrace modelu. Tyto parametry jsme ve většině případů zachovali. Výjimkou je pouze upravování časového kroku a počtu buněk kvůli zrychlování výpočtů za účelem porovnávání výsledků jednotlivých metod či upravených modelů (2.4.1 Nastavení parametrů kolony).

2.4 Úpravy transportu

V průběhu vytváření modelu s použitím programu React jsme narazili na několik nedokonalostí původního programu Transport. Vzhledem k tomu, že máme k dispozici zdrojový kód programu, mohli jsme se pokusit o vylepšení, doplnění, či různé jiné úpravy původního programu. Nejvíce úprav si vyžádalo zajištění komunikace s programem React (4 Komunikace mezi programy), ale několik úprav bylo provedeno i na samotném modelu kolony.

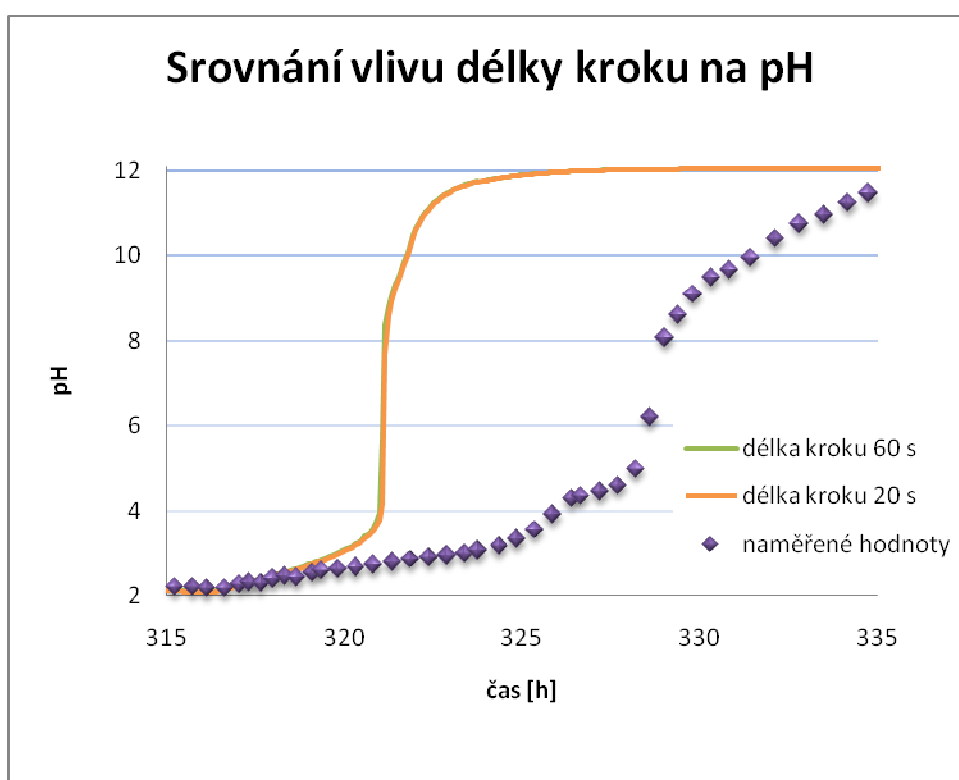
2.4.1 Nastavení parametrů kolony

Než přikročíme k popisu jednotlivých úprav modelu, je potřeba upřesnit nastavení některých parametrů kolony, které jsme používali při srovnávacích výpočtech. Pro co nejjednodušší práci s modelem je potřeba najít takové nastavení počtu buněk kolony a časového kroku, abychom nesnížili přesnost výpočtu, ale abychom ho co nejvíce zkrátili. Velikost časového kroku chceme nastavit tak, aby byl co nejdelší, ale aby zároveň neohrožoval stabilitu modelu. Ta je ohrožena například ve chvíli, kdy program na základě zadaných parametrů spočítá, že pro požadovanou výměnu musí z jedné buňky do jiné přenést větší množství látky, než daná buňka obsahuje. Tedy v našem případě nesmí být velikost měněného objemu větší, než skutečný objem buňky. Velikost takto přenášeného objemu závisí na délce kroku, počtu buněk a aktuálním průtoku, kdežto skutečný objem buňky závisí na parametrech kolony, aktivní porózitě a opět na počtu buněk. Vztah pro délku kroku a počet buněk hledáme a ostatní parametry jsou zadány. Není tedy těžké odvodit přibližný vzorec stability modelu. Přibližným jsme ho nazvali proto, že hodnota velikosti průtoku není ve všech časech stejná, proto je potřeba počítat s její maximální hodnotou a tudíž spočtené hodnoty pro stabilitu jsou pouze její spodní hranicí. Podrobněji je problematika stability popsána v [4].

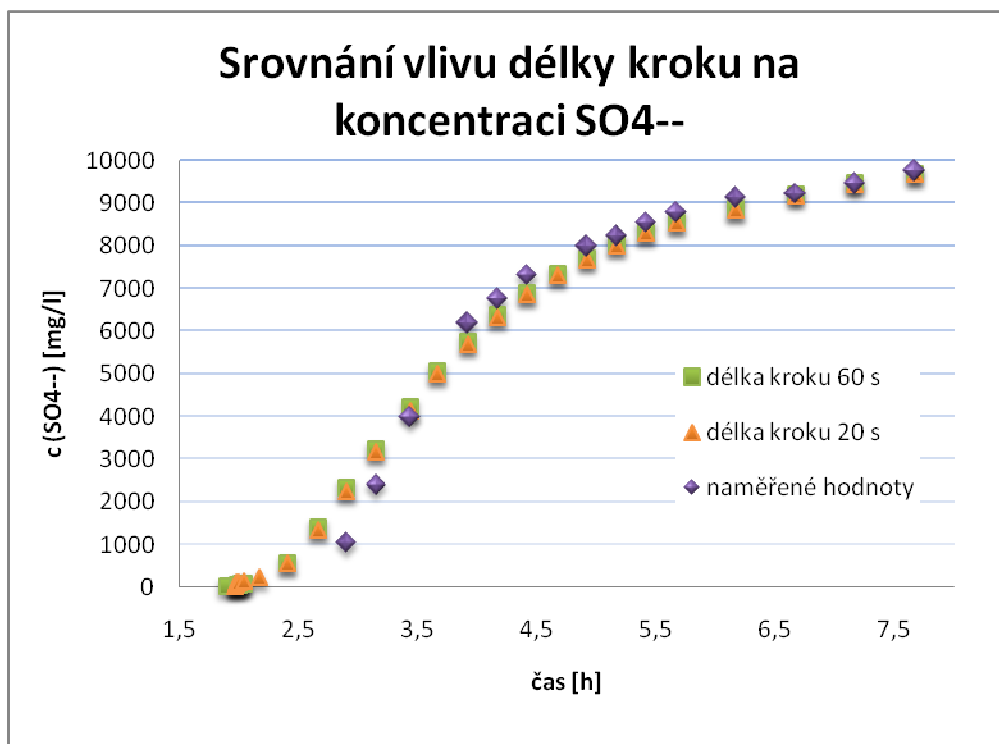
$$\Delta t_{\max} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot v}{N \cdot Q_{\max}}. \quad (2-4)$$

Pro sto buněk je maximální časový krok vypočítaný podle tohoto vzorce 60 s. Ale během testování byl model stabilní ještě při 68 s. Až při nastavení 69 s se objevily první

oscilace. Navíc hodnoty měření jsou udány v celočíselných násobcích spočtené hodnoty, což může hrát roli při porovnávání s naměřenými hodnotami. Zbývalo tedy ověřit, zda se prodloužením časového kroku nedopouštíme odchýlení od původního nastavení (časový krok 20 s). Na následujících dvou grafech ([graf 2-1](#), [graf 2-2](#)) je zobrazeno srovnání výpočtů s různým časovým krokem. Na obou je zřejmé, že rozdíl výpočtů s různou délkou kroku je v těchto případech zanedbatelný. Graf naměřených hodnot je zde pouze pro přehlednost a lepší porovnání obou křivek. Bez konečné kalibrace nemá jeho odchylka od spočtených hodnot velký význam.



graf 2-1: Závislost pH na čase (hodnoty ve výstupní baňce). Porovnání vlivu délky časového kroku při zachovaném počtu buněk na pH. Křivky jsou téměř totožné.



graf 2-2 : Závislost koncentrace síranových iontů na čase (hodnoty ve výstupní baňce).
Porovnání vlivu délky časového kroku při zachovaném počtu buněk na pH.
Množiny bodů téměř splývají.

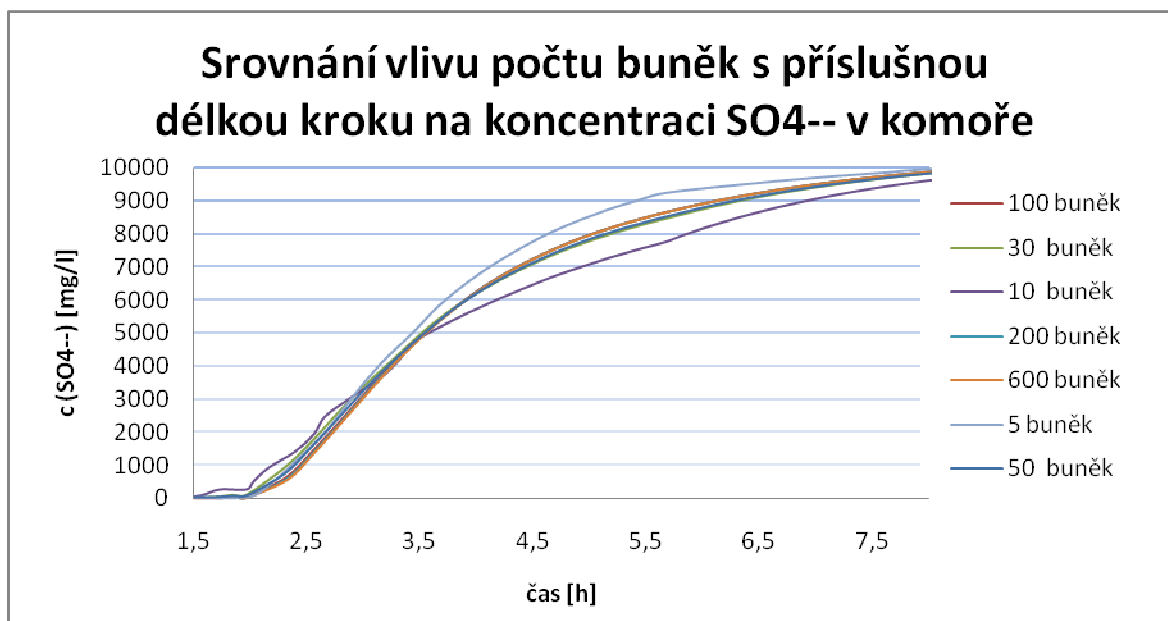
V předešlém textu jsme našli pro nás vhodný poměr mezi počtem buněk kolony a délkou kroku. I takto zkrácené výpočty by ale pro metodu „chemie vždy“ (kapitola 5.5) trvaly více než 11 h, což je pro testování různých nastavení stále velmi dlouhá doba. Zkoušeli jsme proto různé počty buněk při nastaveném počtu kroků tak, aby byl stále na hranici stability.

Pro porovnání jednotlivých nastavení použijeme původní metodu prostého míchání (kapitola 2.2.1), na které přímo závisí i všechny ostatní metody. Z této závislosti lze usoudit, že nebude-li mít změna nastavení velký vliv na výsledky metody prostého míchání, pak ho pravděpodobně nebude mít ani na výsledky ostatních metod. Počet buněk jsme nastavovali od pěti do šesti set v takovýchto poměrech s časovým krokem:

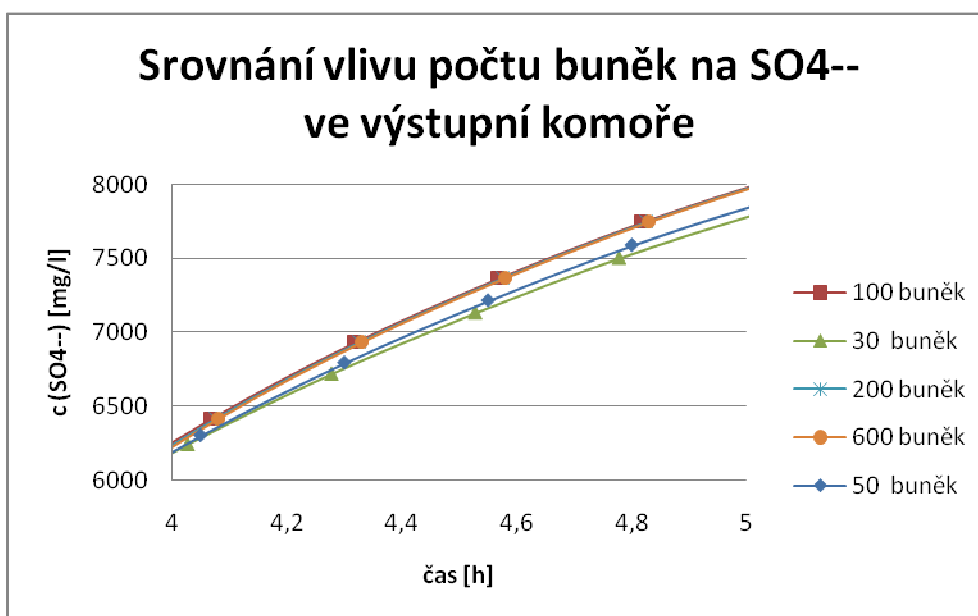
počet buněk	časový krok [s]
5	1200
10	600
30	200
50	120
100	60
200	30
600	10

tab. 2-1: Nastavení časového kroku v závislosti na počtu buněk podle vzorce (2-4).

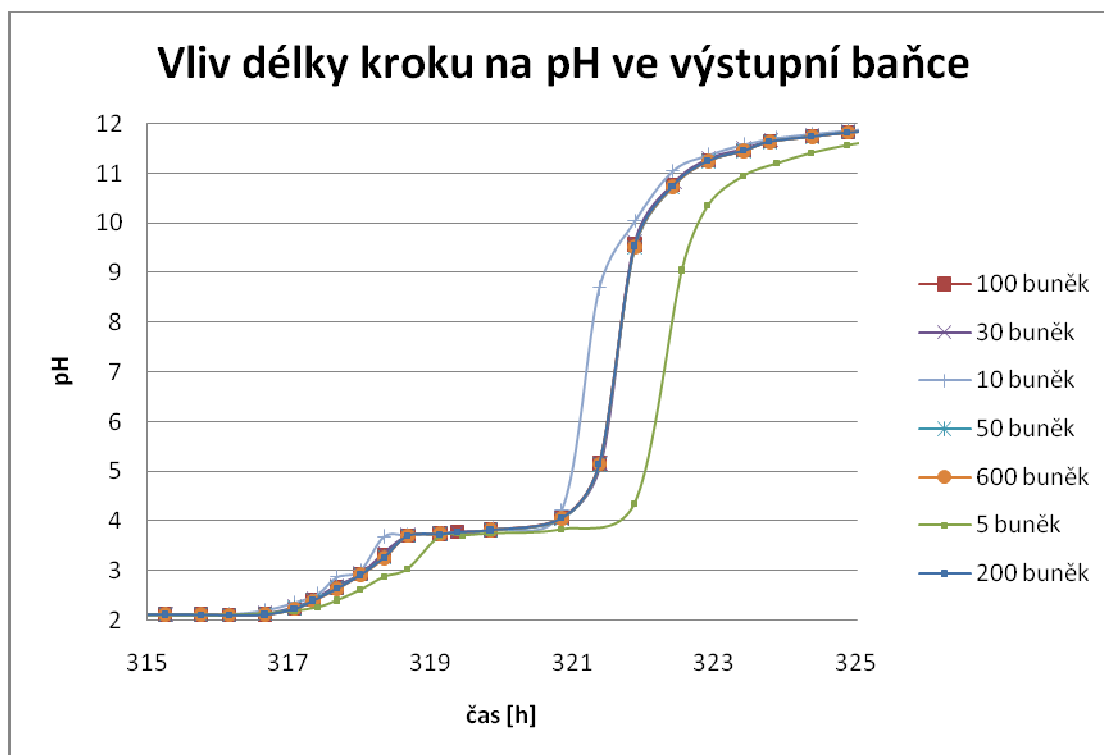
Výsledky jsme mezi sebou porovnávali na pH i na koncentraci síranových iontů. Nejprve jsme srovnali koncentrace síranových iontů v první fázi experimentu (graf 2-3). Na grafu je jasně vidět, že křivky „5 buněk“ a „10 buněk“ se od ostatních odlišují poměrně výrazně. Ostatní odpovídají v celku dobře. Abychom dokázali přesněji posoudit, jaké jsou mezi nimi rozdíly, přejdeme na graf 2-4. Na něm je výřez z místa největšího rozdílu zbylých pěti křivek. Křivky pro sto a více buněk téměř splývají. Není tedy z hlediska přesnosti nutné počítat model pro více než sto buněk. Pro třicet buněk se maximální odchylka pohybuje okolo tří procent. Obdobné srovnání jsme provedli po výpočtu pH ve výstupní baňce, kde se situace prakticky opakovala (graf 2-5 a graf 2-6).



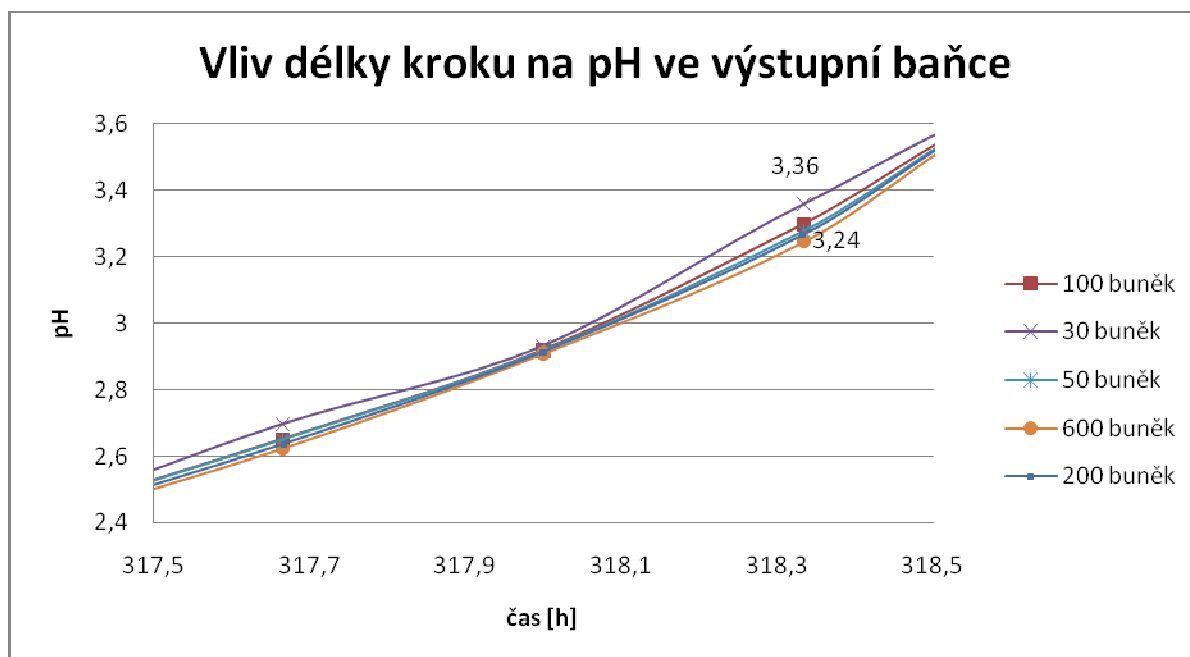
graf 2-3 : Závislost koncentrace síranových iontů na čase pro různé počty buněk kolony (hodnoty z výstupní komory). Většina křivek má od sebe minimální odchylku. Výrazněji se od ostatních odlišují pouze nastavení pro 5 a 10 buněk v koloně.



graf 2-4: Závislost koncentrace síranových iontů na čase pro různé počty buněk kolony (hodnoty z výstupní komory). K odchylce došlo u nastavení pro počet buněk menší než sto. Body na grafu jsou od sebe posunuty podle toho, jak vyšla délka kroku v závislosti na kroku výpisu. Spojnice bodů je přidána pro lepší přehlednost.



graf 2-5 : Závislost koncentrace síranových iontů na čase pro různé počty buněk kolony (hodnoty z výstupní komory). Většina křivek má od sebe minimální odchylku. Výrazněji se od ostatních odlišují pouze nastavení pro 5 a 10 buněk v koloně.



graf 2-6 : Závislost koncentrace síranových iontů na čase pro různé počty buněk kolony (hodnoty z výstupní komory). K odchylce došlo u nastavení pro počet buněk menší než sto. V grafu je v místě největší odchylky přidán popisec hodnoty pH pro 30 buněk a 600 buněk.

Z provedených testů jsme odvodili dva závěry. Pro výsledná porovnání použijeme časově náročnější nastavení modelu na sto buněk a časový krok dlouhý 60 s. A pro průběžná porovnávání v rámci hledání správných nastavení budeme tolerovat menší odchylky způsobené nastavením na třicet buněk s časovým krokem 200 s, neboť díky tomuto nastavení můžeme ve stejném čase provést desetkrát tolik výpočtů s velmi malou odchylkou.

2.4.2 Výstupní baňka

Při provádění úprav programu Transport jsme v první řadě změnili způsob výstupu celého modelu. U reálného pokusu dochází k měření vlastností roztoku vystupujícího z kolony v baňce, která je umístěna za samotnou kolonou (obr. 1-1). Roztok do baňky přitéká v závislosti na rychlosti vtláčení a v určitých intervalech je analyzován. To znamená, že se baňka určitou dobu plní, poté dojde ke změření pH či koncentrace některých složek, načež se baňka vylije a celý cyklus se opakuje. Chemické složení obsahu výstupní baňky tedy nemusí přesně odpovídat situaci v poslední buňce kolony posunutě o mrtvou dobu.

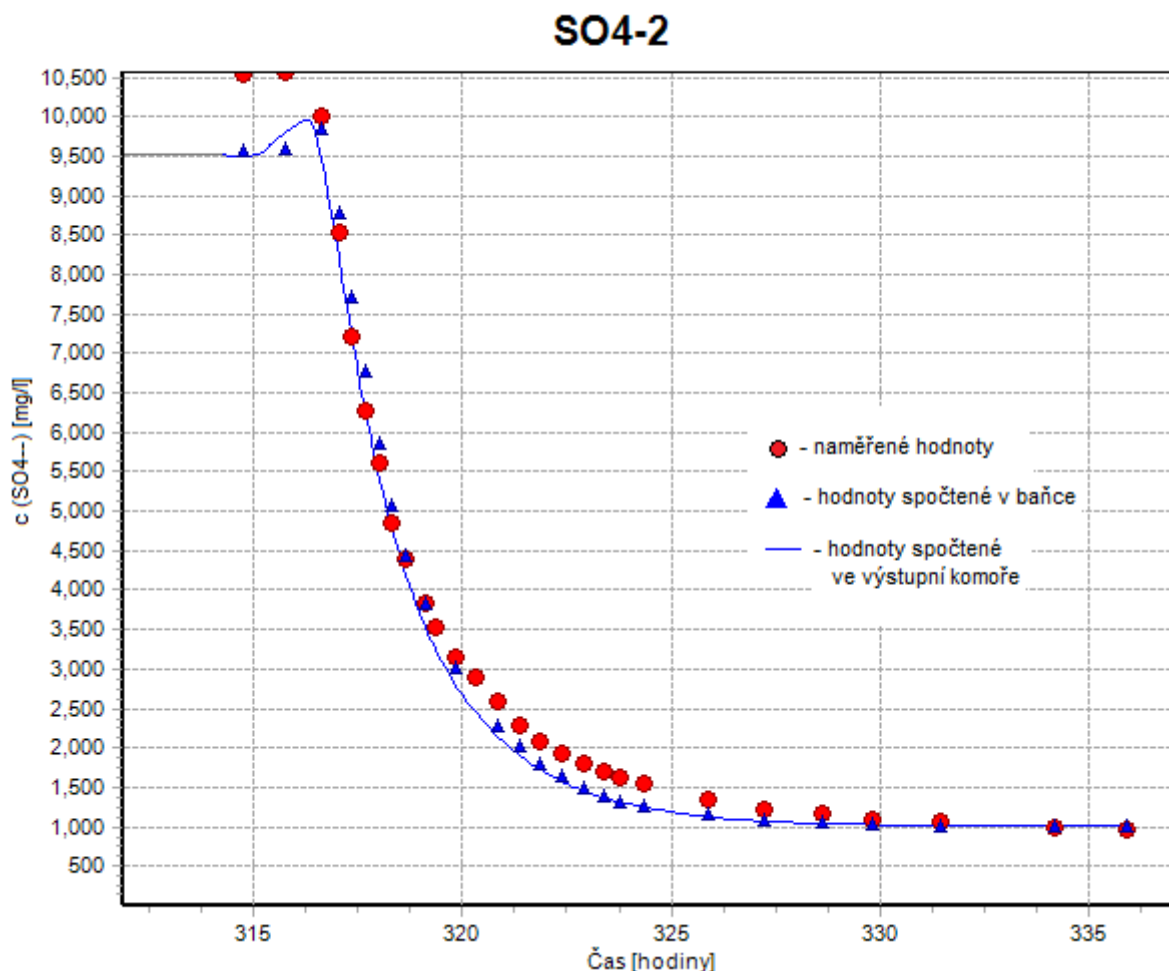
Do nového modelu transportu byl proto přidán výpočet chemických vlastností roztoku ve výstupní baňce. Její objem se tedy mění v závislosti na délce časového kroku a na aktuálním průtoku **(2-5)** a koncentraci ve výstupní baňce získáme z **(2-6)**).

$$V_{N+2}(t + \Delta t) = V_{N+2}(t) + \Delta t \cdot Q(t), \quad (2-1)$$

$$C_{N+2}(t + \Delta t) = \frac{C_{N+2}(t) \cdot V_{N+2}(t) + \Delta t \cdot Q(t) \cdot C_{N+1}(t)}{V_{N+2}(t + \Delta t)}, \quad (2-2)$$

kde index N+1 znamená výstupní komoru a N+2 výstupní baňku.

V parametrech výpočtu je možné nastavit, kdy se má baňka vylévat. Díky tomu program Transport nevypisuje pouze křivku koncentrací či pH na výstupu z kolony, ale i hodnoty v časech, kdy byla prováděna skutečná měření (graf 2-7). Navíc tento výpočet odpovídá principu pokusu lépe než původní model, aniž bychom udělali výpočet výrazně složitějším či časově náročnějším. Další výhodou je oddělení výpočtu ve výstupní baňce od ostatních výpočtů uvnitř kolony, což nám umožňuje lepší kontrolu nastavení parametrů pro výpočet termodynamické rovnováhy (kapitola 3GWB).



graf 2-7 : Závislost koncentrace síranových iontů na průběhu experimentu v čase. Graf zobrazuje zapojení výpočtu koncentrace ve výstupní baňce (modré trojúhelníky). Demonstruje jednodušší způsob srovnávání výstupů s naměřenými hodnotami (červené body) oproti původnímu výstupu v podobě koncentrace na výstupu z kolony (modrá křivka).

2.4.3 Vstupní a výstupní komora

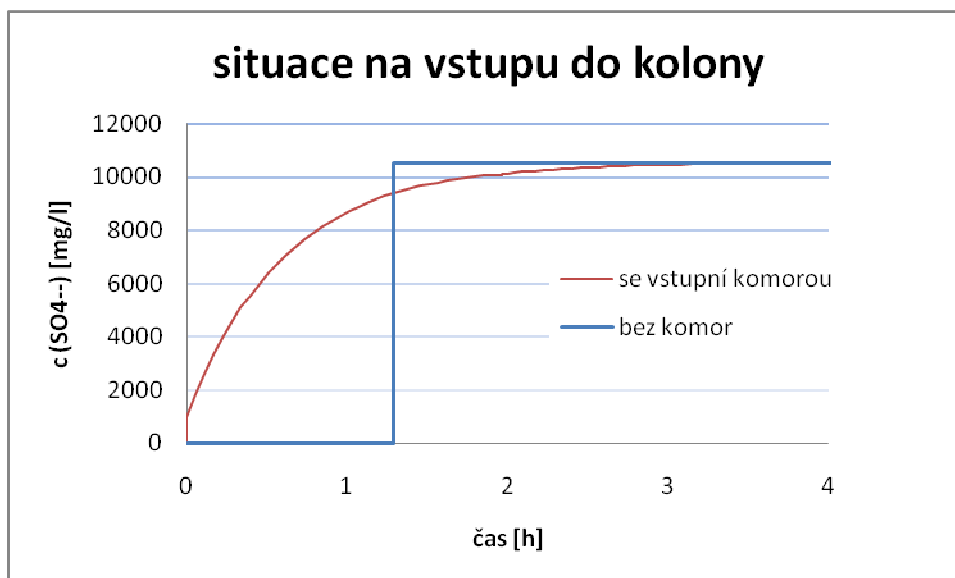
Další úprava modelu kolony vyšla ze snahy nahradit abstraktní pojem „mrtvý objem“, reprezentovaný parametrem „mrtvá doba“, reálnějším vyjádřením skutečnosti. Myšlenkou mrtvého objemu je vyjádření doby přesunu roztoku vstupní komorou do kolony a průtokem výstupní komorou až do baňky. Objemy těchto komor jsou obsaženy v [tab. 1-1](#). V původním modelu byla změna okrajové podmínky na vstupu do kolony představována skokovými změnami vlastností roztoku v předřazené buňce. Ta obsahovala vždy buď jeden či druhý

roztok, podle toho, který byl v určitý čas vtlačén. K počátečnímu míchání a tedy i k první možnosti výpočtu chemických reakcí tedy docházelo až v první buňce kolony. V původním modelu ale docházelo k jakýmkoli výpočtům „chemie“ až na výstupu z kolony, byla proto možná chyba vzniklá tímto zjednodušením zanedbatelná, ne-li nulová. Ale vzhledem k tomu, že naším cílem bylo umět spočítat rovnováhu v kterémkoli místě kolony i v libovolném čase, chtěli jsme se tomuto zjednodušení vyhnout. V naší skutečné koloně také docházelo ke skokové výměně vtlačéných roztoků, ale ne bezprostředně před horninovým blokem, nýbrž před vstupní komorou. Složení roztoku vstupujícího do první buňky kolony se tedy mění postupně v závislosti na rychlosti vtlačení a poměru objemů vstupní komory a první buňky.

$$C_0(t + \Delta t) = C_0(t) + \frac{\Delta t \cdot Q(t)}{V_0} (C_{vst}(t) - C_0(t)). \quad (2-3)$$

C_0 je koncentrace složky ve vstupní komoře a C_{vst} je vstupní hodnota koncentrace.

Následující graf 2-8 zobrazuje, jak vypadala situace na vstupu do komory předtím, než byla do modelu přidána vstupní komora a poté. Je zde jasně patrné posunutí výpisu začátku vtlačení roztoku v případě původního modelu bez komor. Vtláčení ve skutečnosti nezačalo později, do grafu je pouze zahrnuta „mrtvá doba“. Tento parametr používal původní model z toho důvodu, aby bylo možné porovnat skutečné výsledky s naměřenými hodnotami. Neboť před zahrnutím výstupní komory a baňky se za výstup počítala koncentrace v poslední buňce kolony, kdežto chemická analýza výstupního roztoku byla prováděna až v kádince, která je připojena ke koloně spojovací hadicí.



graf 2-8 : Závislost koncentrace síranových iontů na průběhu experimentu v čase v buňce číslo 1. Porovnání situace před provedenou úpravou přidání vstupní komory (modrá křivka) a po jejím začlenění do modelu (červená křivka).

Navíc vzhledem k tomu, že vstupní komora má pro rozumně zvolený počet buněk kolony větší objem, než je objem jednotlivých buněk, je možné, že při malé rychlosti vtláčení dojde již ve vstupní komoře k započatí srážení, což může ovlivnit vlastnosti roztoku vstupujícího do první buňky kolony. Stejně jako v případě výstupní baňky můžeme výpočet situace ve vstupní komoře jednoduše oddělit od zbytku kolony, což nám dává lepší kontrolu nad počítáním chemické rovnováhy v tomto důležitém místě.

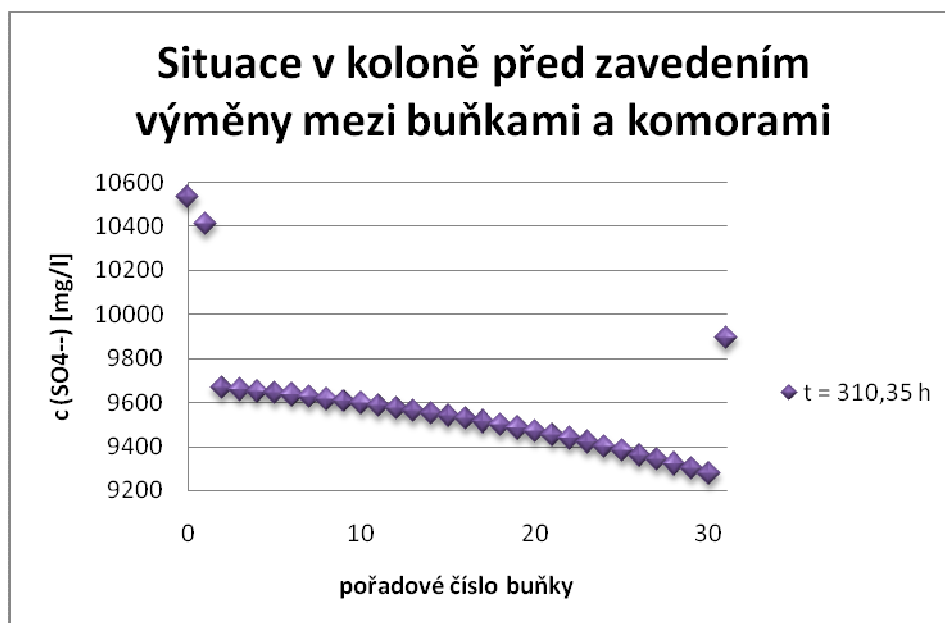
Výstupní komora má podobný účel jako vstupní komora a v samotném programu je vytvořena velmi podobně. Je zařazena mezi poslední buňku kolony a výstupní baňku. Obě komory jsou pro svou odlišnost od ostatních buněk využívány v různých modelech výpočtu chemické rovnováhy (kapitola 5.4). Jejich začleněním do modelu odpadla nutnost používat parametr „mrtvá doba“.

Cílem vytvoření těchto komor do programu nebylo pouze zrušení parametru „mrtvá doba“, ale další přiblížení se skutečnému experimentu. Parametry a způsob počítání stavu v komorách proto nebyly nastavovány tak, aby se výsledky modelu přiblížily měřením, ale aby více odpovídaly naší představě o tom, co se v komorách ve skutečnosti děje. Výsledky

spočtené s použitím modelu obsahujícího komory a baňku jsou tedy pro některé vlastnosti výstupního roztoku vzdálenější naměřeným hodnotám, což nemusí být způsobeno nedokonalostí modelu, ale nastavením neznámých parametrů. A jestliže nový model lépe odpovídá skutečnosti, může nová kalibrace těchto parametrů přinést jejich lepší odhad. Ta ale není cílem naší práce.

2.4.4 Difúze – disperze podél kolony

Jedním z problémů, které jsme museli řešit proto, že se původní model stal složitějším, byl vliv difúze mezi jednotlivými buňkami kolony (v textu budeme dále používat nepřesný a zkrácený výraz „mezibuněčná difúze“). V samotném modelu kolony (vyjma komor a výstupní baňky) byl tento děj zastoupen výměnou mezi jednotlivými porózitami v každé buňce. Ale vzhledem k tomu, že komory neobsahují horninu a tudíž nemají žádnou porózu (je rovna 1), za nulového průtoku v nich nedocházelo k žádným změnám koncentrací, zatímco ve zbytku kolony ano. Po dlouhých intervalech bez průtoku proto byla situace v komorách výrazně odlišná od situace v buňkách s nimi sousedícími (graf 2-9). Což nesplňovalo naše představy o skutečnosti, neboť jsme očekávali alespoň částečné ovlivnění koncentrací v několika přilehlých buňkách. Na grafu je patrný poměrně malý rozdíl v koncentracích mezi komorou a první buňkou a zároveň velký mezi první a druhou buňkou. Což je způsobeno tím, že v čase započetí vtlačení už je situace v první buňce ovlivněna komorou.



graf 2-9 : Závislost koncentrace síranových iontů na poloze buňky v koloně v čase 310,35 h.

Situace odpovídá stavu kolony při začátku vtláčení po více než sto hodinách bez průtoku, před zavedením látkové výměny na principu difúze – disperze do modelu. První a poslední body jsou vyjádřením koncentrace v komorách (při rozdělení kolony na 30 buněk + dvě komory).

Pro začlenění tohoto děje do modelu bylo potřeba zavést nové parametry, jimiž jsou koeficienty difúze mezi jednotlivými buňkami a mezi buňkou a komorou. Při jejich odhadu jsme vycházeli z obdobných postupů použitých při hledání difúzních koeficientů mezi jednotlivými porózitami (popsáno v [2]).

Ve vzorci (2-4) popisujeme případ výměny mezi dvěma buňkami v koloně. Ve vzorci je pro lepší přehlednost vynechán konvekční člen a člen výměny s druhou porózitou [2].

$$\frac{c_j^I(t+\Delta t) - c_j^I(t)}{\Delta t} = \dots + \frac{c_{j+1}^I(t) - c_j^I(t)}{\Delta x} \cdot D_{B,K} + \frac{c_{j-1}^I(t) - c_j^I(t)}{\Delta x} \cdot D_{B,K}, \quad (2-4)$$

kde $D_{B,K}$ je ve většině případů D_B kromě dvou krajních případů, kdy počítáme situaci v buňce sousedící s kolonou. Pak jestliže index $j = 1$, má člen $D_{B,K}$ v druhém sčítanci význam D_K a když $j = N$, zaměníme člen $D_{B,K}$ za D_K v prvním sčítanci.

Pro úplnost uvedeme ještě vztahy pro poločasy výměny mezi buňkami (t_{VB}) a mezi buňkou a kolonou (t_{VK}):

$$t_{VB} = \frac{\ln 2}{D_B}, \quad (2-5)$$

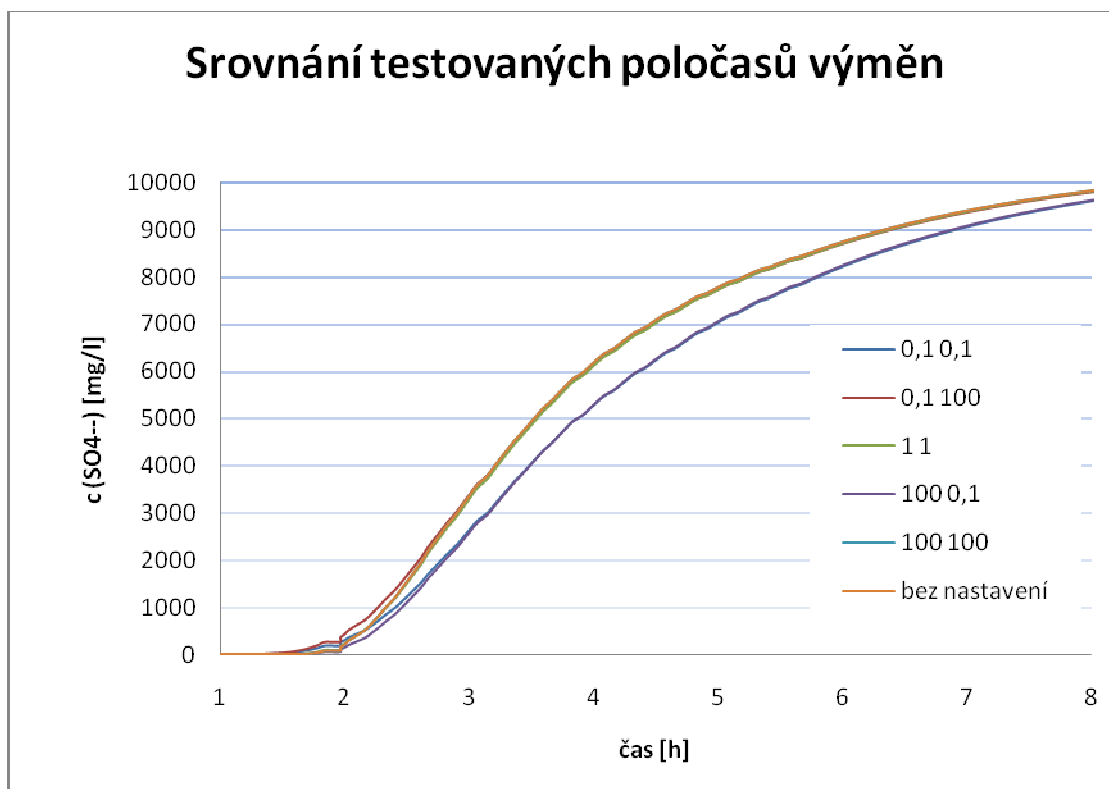
$$t_{VK} = \frac{\ln 2}{D_K}. \quad (2-6)$$

Pro výpočet bylo použito parametru poločasu výměny, protože se snáze experimentálně určuje. Aplikovali jsme ho i na výměnu mezi jednotlivými buňkami kolony, přestože by zde lépe vyhovoval samotný difúzní koeficient (pro danou horninu) a to z toho důvodu, aby byla jednoznačně viditelná provázanost s ostatními poločasy výměny, které přesně určit nelze.

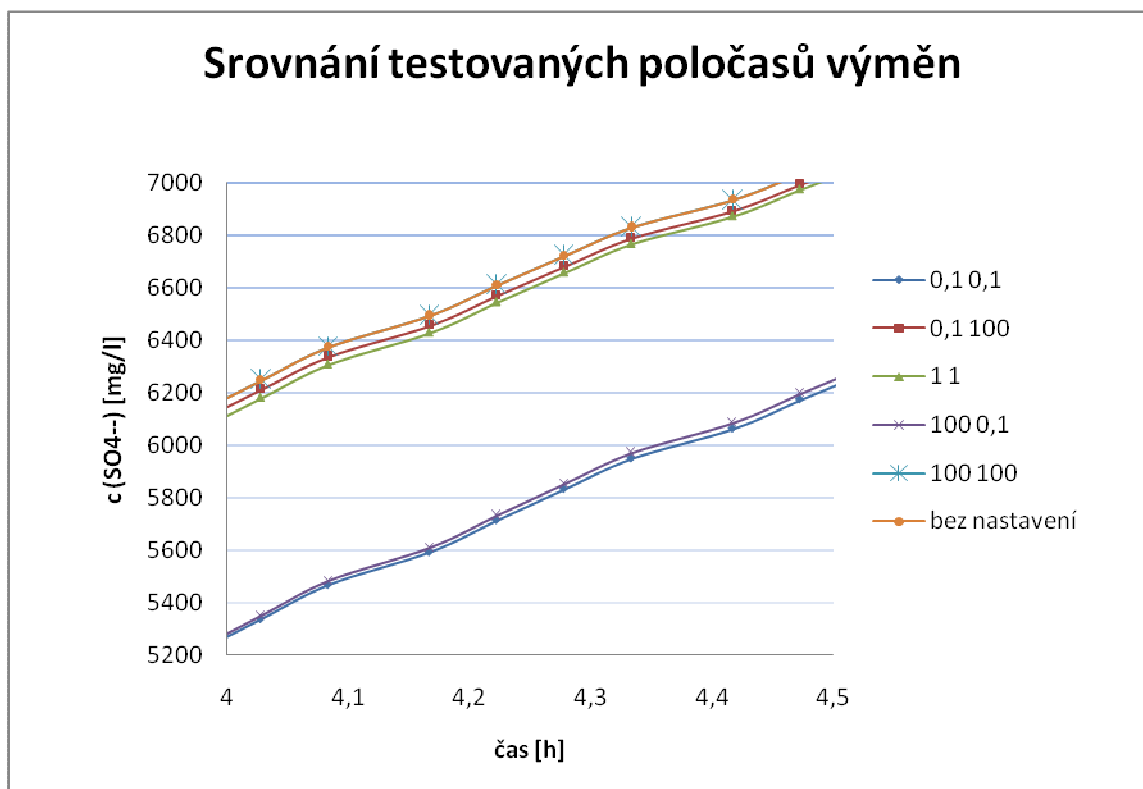
Po zavedení difúze mezi buňkami a komorami, jsme provedli několik výpočtů pro zjištění vlivů nových parametrů na celý model i na vybrané fáze výpočtu. Cílem tohoto snažení nebylo odhadnout správné hodnoty parametrů, nebo je nastavit pro co nejlepší přiblížení se k naměřeným hodnotám, ale zjistit, jestli jejich nepřesné nastavení nebude mít na výsledek výpočtu negativní vliv. Testování vybraných fází modelu mělo odhalit, zda model po zavedení nových parametrů počítá podle naší představy o skutečnosti. Přesnější odhad nových parametrů může být náplní další práce s modelem.

Jedním ze dvou parametrů, které mohou, ale nemusí být stejné, je poločas výměny mezi jednotlivými buňkami. Poločas výměny může být chápán stejně, jako obdobně pojmenovaný parametr vyskytující se u výměny mezi porózitami. Vzhledem k tomu, že mezi těmito dvěma parametry je zřejmě úzká souvislost (jedna z oblastí, kde dochází k výměně, je stejná u obou případů), pohybovali jsme se při odhadu parametru okolo stejné hodnoty, která byla použita jako počáteční při kalibraci původního modelu (poločas výměny mezi aktivní a první neaktivní porózitou byl nastaven na jednu hodinu). Stejně tak jsme učinili při odhadu druhého parametru, kterým je poločas výměny mezi buňkou a komorou. Vzhledem k podobným vlastnostem obou komor i buněk, které s nimi sousedí, uvažujeme pro obě komory stejný poločas výměny.

Nejprve jsme ověřovali, jaký vliv má nastavení parametrů na celkový stav modelu. Oba parametry jsme postupně nastavili na hodnoty: 0,1 h, 1 h, 100 h. U názvů křivek je první číslo hodnotou parametru poločasu výměny mezi jednotlivými buňkami a druhé poločasem výměny mezi buňkou a komorou. Z grafu 2-10 je patrné, že ani při změně parametrů o tři řády nedochází k žádným výrazným změnám. Z grafu 2-11, který je výřezem prvního v časech s největšími rozdíly mezi jednotlivými křivkami, můžeme pozorovat, jaké hodnoty parametrů mají na polohu křivek vliv. Další skutečností, které si můžeme na druhém grafu všimnout, je že rozdíly v koncentracích mezi jednotlivými křivkami v určitém čase dosahují v extrémních případech až desetiny celkové koncentrace. Ale vlivem dalších dějů, simulovaných v modelu, dochází ke srovnání těchto rozdílů. Navíc nedokážeme jednoznačně určit, který z případů je bližší skutečnosti.



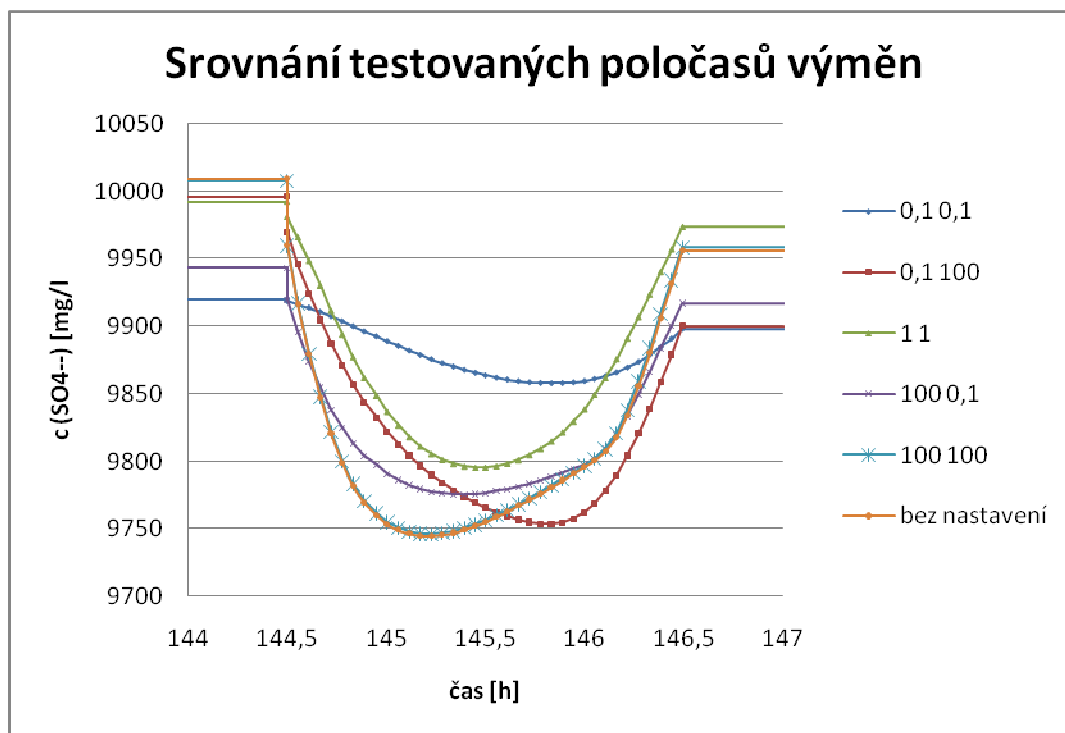
graf 2-10: Závislost koncentrace síranových iontů na čase pro různé kombinace nastavení poločasů výměn mezi jednotlivými buňkami (první číslo názvu křivky) a mezi komorou a sousedící buňkou (druhé číslo názvu křivky). Srovnání provedeno ve výstupní komoře.



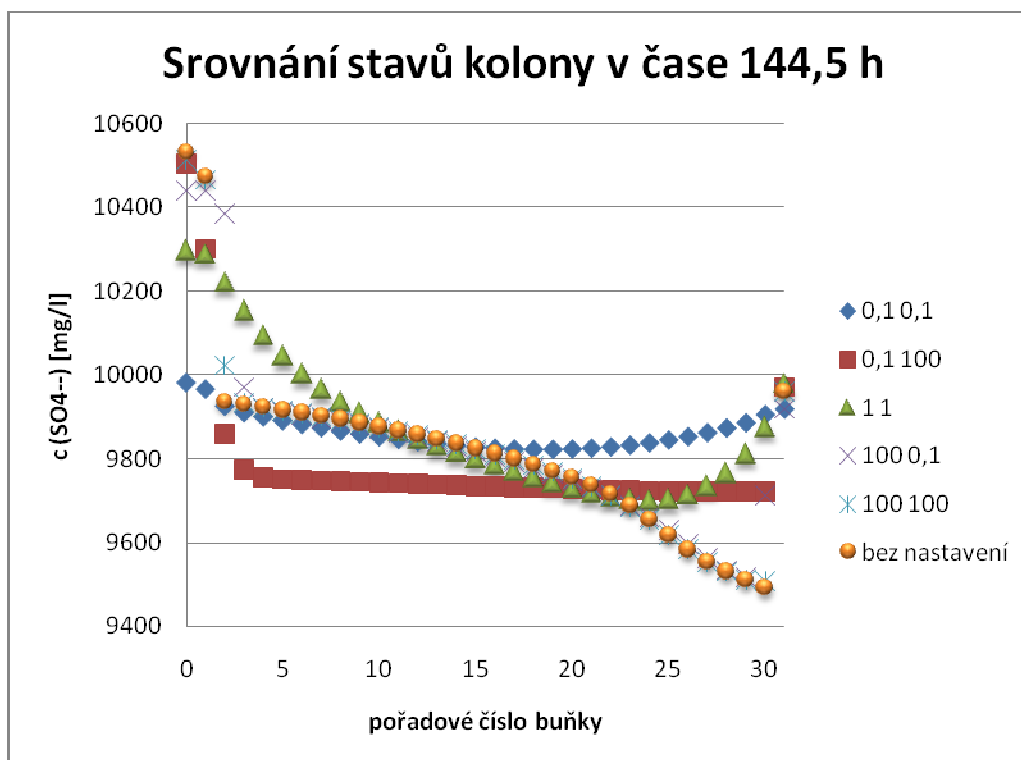
graf 2-11: Závislost koncentrace síranových iontů na čase pro různé kombinace nastavení poločasů výměn mezi jednotlivými buňkami (první číslo názvu křivky) a mezi komorou a sousedící buňkou (druhé číslo názvu křivky). Srovnání provedeno ve výstupní komoře.

Předchozí [graf 2-11](#) ukazuje, že nastavení obou poločasů na hodnotu sta hodin odpovídá velmi dobře nastavení bez počítání obou výměn.

Následující [graf 2-12](#) je podrobným výřezem časového úseku vtlačení roztoku, které následuje po dlouhé době s nulovým průtokem. Vtláčení trvá pouze dvě hodiny. Výpočty hodnot koncentrace síranových iontů v poslední komoře jsou u jednotlivých křivek znázorněny body, samotné křivky jsou zde zobrazeny pouze pro přehlednost. Opět můžeme pozorovat výraznou podobnost stavu bez nastavení výměny s křivkou znázorňující nastavení parametrů poločasů rozpadu na velmi dlouhou dobu („100 100“). Tvary jednotlivých křivek budou lépe analyzovatelné v souvislosti s dalším grafem ([graf 2-13](#)).



graf 2-12: Závislost koncentrace síranových iontů na čase pro různé kombinace nastavení poločasů výměn mezi jednotlivými buňkami (první číslo v názvu křivky) a mezi komorou a sousedící buňkou (druhé číslo v názvu křivky). Srovnání provedeno ve výstupní komoře.



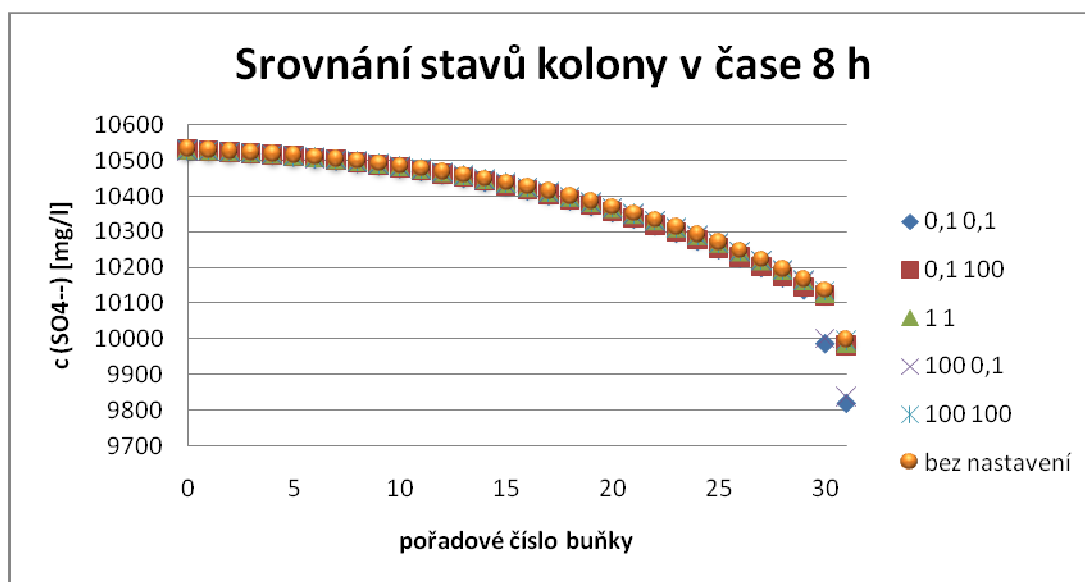
graf 2-13: Závislost koncentrace síranových iontů na pořadí buňky v koloně pro různé kombinace nastavení poločasů výměny mezi jednotlivými buňkami D_B (první číslo v názvu křivky) a mezi komorou a sousedící buňkou D_K (druhé číslo v názvu křivky). Srovnání provedeno v čase 144,5 h.

Předchozí graf 2-13 znázorňuje koncentraci síranových iontů v každé buňce kolony v čase 144,5 h. Díky tomu můžeme jednoduše vysvětlit chování křivek v předchozím grafu (graf 2-12) a zároveň vliv nastavení jednotlivých parametrů na průběh výpočtu. Vzhledem k tomu, že tento jev nemá výrazný vliv na výstupy z modelu a jeho zkoumání nebylo náplní této práce, omezím se pouze na několik z velkého množství situací, které lze podobným způsobem analyzovat.

Vezměme si dvě křivky „0,1 0,1“ a „0,1 100“. První z nich je vyjádřením stavu, kdy je poločas výměny mezi buňkami i komorami velmi rychlý. Času 144,5 h předcházela dlouhá doba bez konvekce, proto byl vliv difúze pro koncentrace určující. Během této doby docházelo v celé koloně k vyrovnávání koncentrací mezi všemi elementy. Komory mají větší objem než ostatní buňky a poločas výměny byl nastaven krátký, proto se situace v celé koloně téměř vyrovnala. Koncentrace vnitřních buněk se zvedly na úkor koncentrací v obou

komorách. Z poloviny stejná situace nastala v případě křivky „0,1 100“. Zde také došlo k vyrovnaní stavu uvnitř kolony, ale vzhledem k nastavení dlouhého poločasu výměny s oběma komorami nedošlo v nich k výraznější změně koncentrace. Tato skutečnost je patrná i z grafu prvního ([graf 2-11](#)). Zatímco křivka „0,1 0,1“ nezaznamenala v porovnání s ostatními téměř žádný koncentrační propad, protože docházelo k neustálé rychlé výměně mezi všemi částmi kolony, ostatní křivky musely po započetí konvekce nejprve vyrovnat koncentrační rozdíl mezi poslední buňkou a výstupní komorou.

Druhou skutečností, kterou bych zde chtěl v souvislosti s mezibuněčnou difúzí ukázat, je její vliv na změnu koncentrace zároveň s probíhající konvekci. Předchází [graf 2-13](#) znázorňuje výrazné rozdíly mezi jednotlivými nastaveními poločasů výměny. Je to způsobené dlouhou dobou bez konvekce, která předcházela situaci vyjádřené [grafem 2-12](#). Na následujícím [grafu 2-14](#) je vykreslena situace v jednotlivých buňkách kolony po osmi hodinách téměř neustálého průtoku. Z něj je zřejmé převládání vlivu konvekce, neboť viditelná změna nastala pouze v případě nastavení velmi krátkých poločasů výměny mezi jednotlivými buňkami.



graf 2-14: Závislost koncentrace síranových iontů na pořadí buňky v koloně pro různé kombinace nastavení poločasů výměn mezi jednotlivými buňkami (první číslo v názvu křivky) a mezi komorou a sousedící buňkou (druhé číslo v názvu křivky). Srovnání provedeno v čase 8 h.

Jak již bylo řečeno, naším cílem nebylo hledání optimálních hodnot těchto parametrů. Ale v krátkosti jsme alespoň ukázali jejich vliv na výsledek. Ze srovnání vyplynulo, že při jejich rozumném nastavování (rozmezí tří řádů) nedochází k výraznému odchýlení od původního modelu. Pro další výpočty byly nastaveny na jednu hodinu, neuvádíme-li jinak.

2.4.5 Oprava pH

Snad jedinou vážnější chybou, kterou jsme v původním modelu objevili, byl výpočet odhadu pH. Na vstupu do kolony byl použit vzorec (2-3), ale při dalších výpočtech už program nepracoval s touto hodnotou jako s logaritmem, ale jako s obyčejnou koncentrací. Nedocházelo tedy k výpočtu pH jako aktivity vodíkových iontů, ale pouze k lineární interpolaci jeho hodnoty.

Model byl upraven tak, že pH se nepřepočítává pouze na vstupu, ale kdykoli dochází k výměně mezi dvěma buňkami, či buňkou a komorou. Dále byl výpočet odhadu pH rozšířen o disociaci molekul vody. Tento termín zjednodušeně znamená, že v určité fázi chemické reakce dochází k rozložení části molekul vody na ionty H^+ a OH^- , čímž dochází ke změně jejich koncentrace v roztoku a tedy i ke změně pH. Do vzorce odhadu pH byl tedy přidán člen vystihující tento stav.

$$pH_j = -\log\left(\left(\sum_i c_j^i \cdot \exp(-pH_j^i)\right) + c_j(H_2O^\pm)\right), \quad (2-7)$$

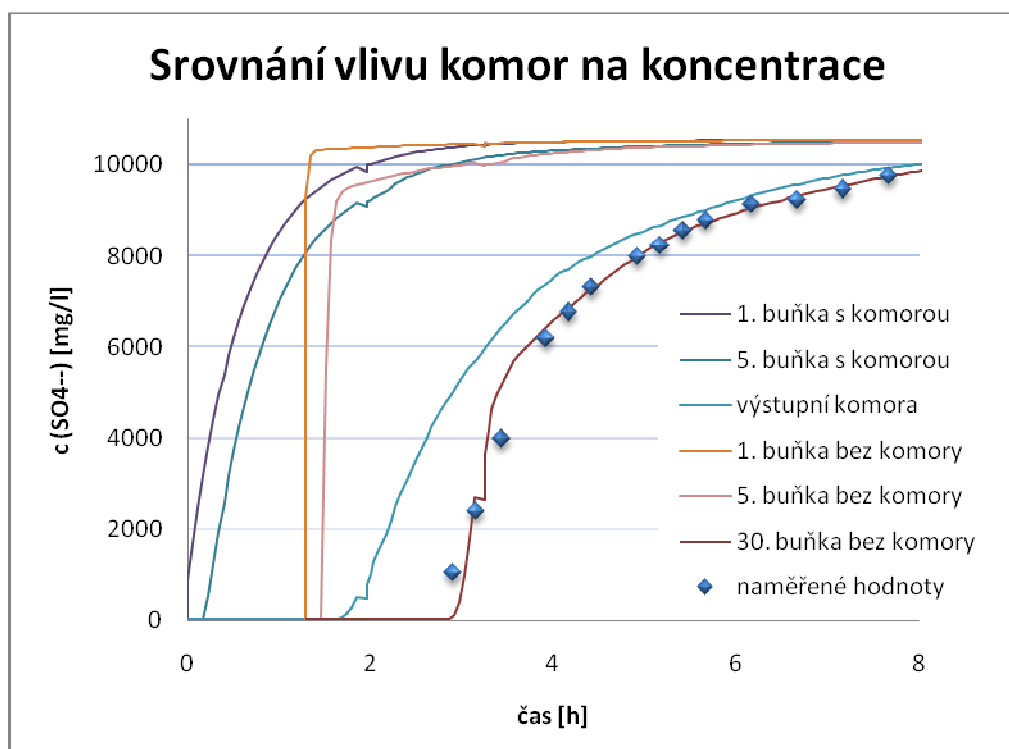
kde člen $c_j(H_2O^\pm)$ vyjadřuje množství disociovaných molekul vody v j-té buňce. Odvození vzorce a podrobnější vysvětlení tohoto děje můžete najít v [7].

2.5 Porovnání starého a nového transportu

Výše uvedené úpravy programu Transport neměly vždy za následek lepší shodu s naměřenými hodnotami. Na druhou stranu jsme s jejich pomocí přiblížili některé fáze výpočtu k naší představě o dějích probíhajících v kolonovém pokusu. Všechny námi provedené úpravy vyžadují minimum výpočetního času. Toho jsme se snažili dosáhnout

za pomoci co nejmenšího počtu přidaných parametrů. To se nám podařilo vždy, s výjimkou zavedení „mezibuněčné difúze“, jejíž výpočet je ale možný uživatelem jednoduše zakázat. Zavedení výstupní baňky má výraznější vliv až při výpočtech chemické rovnováhy, ale například zavedení vstupní komory, či úprava výpočtu pH mají zřetelné dopady i na samotný výpočet pomocí prostého míchání.

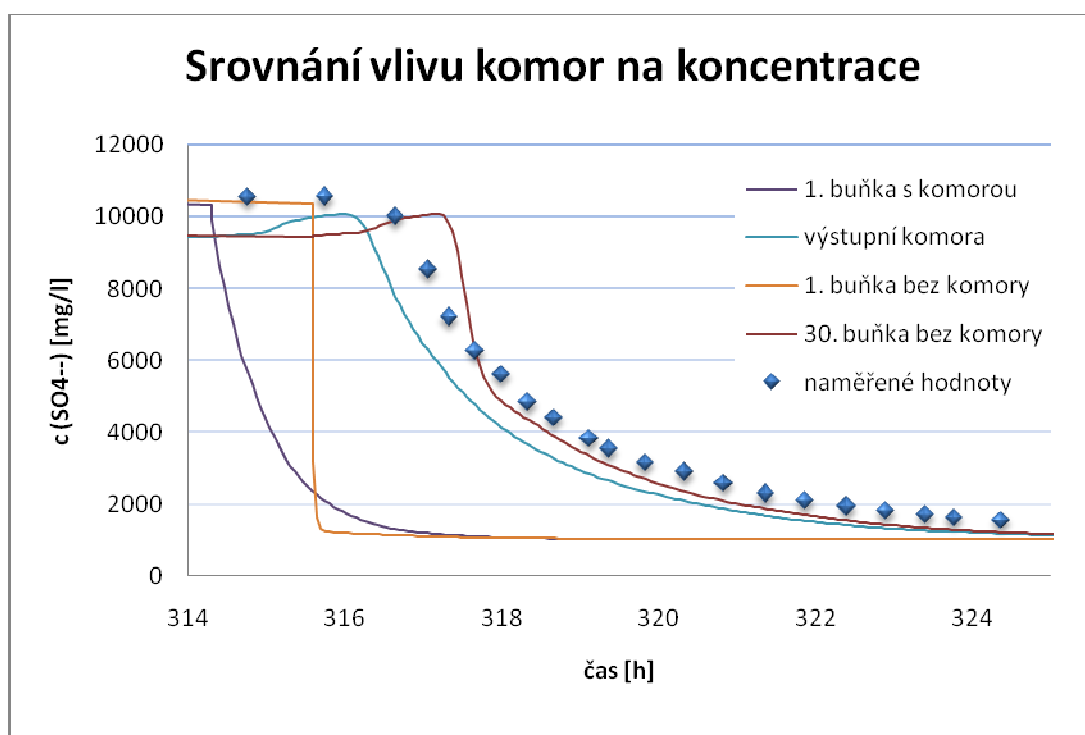
Například na [grafech 2-15](#) a [2-16](#) závislosti koncentrace síranových iontů na čase můžeme pozorovat, že skoková změna koncentrace v první buňce kolony je nahrazena postupným nárůstem této hodnoty. Což lépe odpovídá naší představě o situaci, kdy do jednoho roztoku postupně přiléváme druhý. Tato změna podpořená podobnou situací ve výstupní komoře má vliv i na výstupní hodnoty koncentrace jednotlivých složek.



graf 2-15: Závislost koncentrace síranových iontů na čase výpočtu. Porovnání vývoje koncentrace ve vybraných buňkách původního modelu bez komor a nového s kolonami. Kolona byla rozdělena na 30 buněk, takže zobrazené křivky vykreslují situaci na vstupu, výstupu a uvnitř kolony. Posun křivek výpočtu bez komory směrem od nuly je dán „mrtvou dobou“.

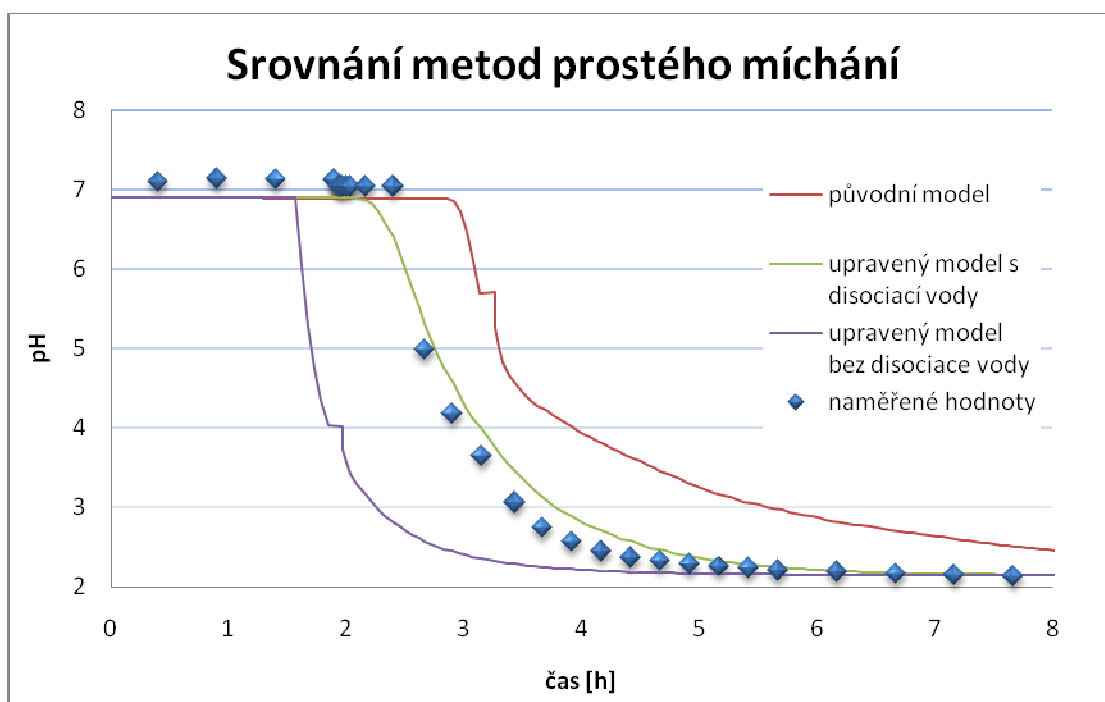
V grafu 2-15 je patrný opožděný začátek změny koncentrace u křivek vypovídajících o průběhu výpočtu v modelu bez zavedení komor. Toto posunutí je určeno již dříve zmiňovanou „mrtvou dobou“. Můžeme zde také dobře porovnat situaci v prvních buňkách obou modelů. Jak bylo uvedeno výše, model bez komor má změnu koncentrací na vstupu skokovou, kdežto nově upravený model pozvolnou.

Z grafu je patrné, že model bez komor se k naměřeným hodnotám přiblížil mnohem lépe. Tento fakt je způsoben skutečností, že původní model byl kalibrován právě podle zobrazené křivky (30. Buňka bez komory). V dalším grafu (graf 2-16), který navazuje na graf 2-15 v konečné fázi experimentu, již tento rozdíl není tak veliký a jak bude patrné dále, přidáme-li k modelu s komorami ještě výstupní baňku, nebude možné pouhým okem jednoduše určit, který z modelů je přesnější.



graf 2-16: Závislost koncentrace síranových iontů na čase výpočtu. Porovnání vývoje koncentrace ve vybraných buňkách původního modelu bez komor a nového s kolonami. Kolona byla rozdělena na 30 buněk, takže zobrazené křivky vykreslují situaci na vstupu, výstupu a uvnitř kolony. Posun křivek výpočtu bez komory směrem od nuly je dán „mrtvou dobou“.

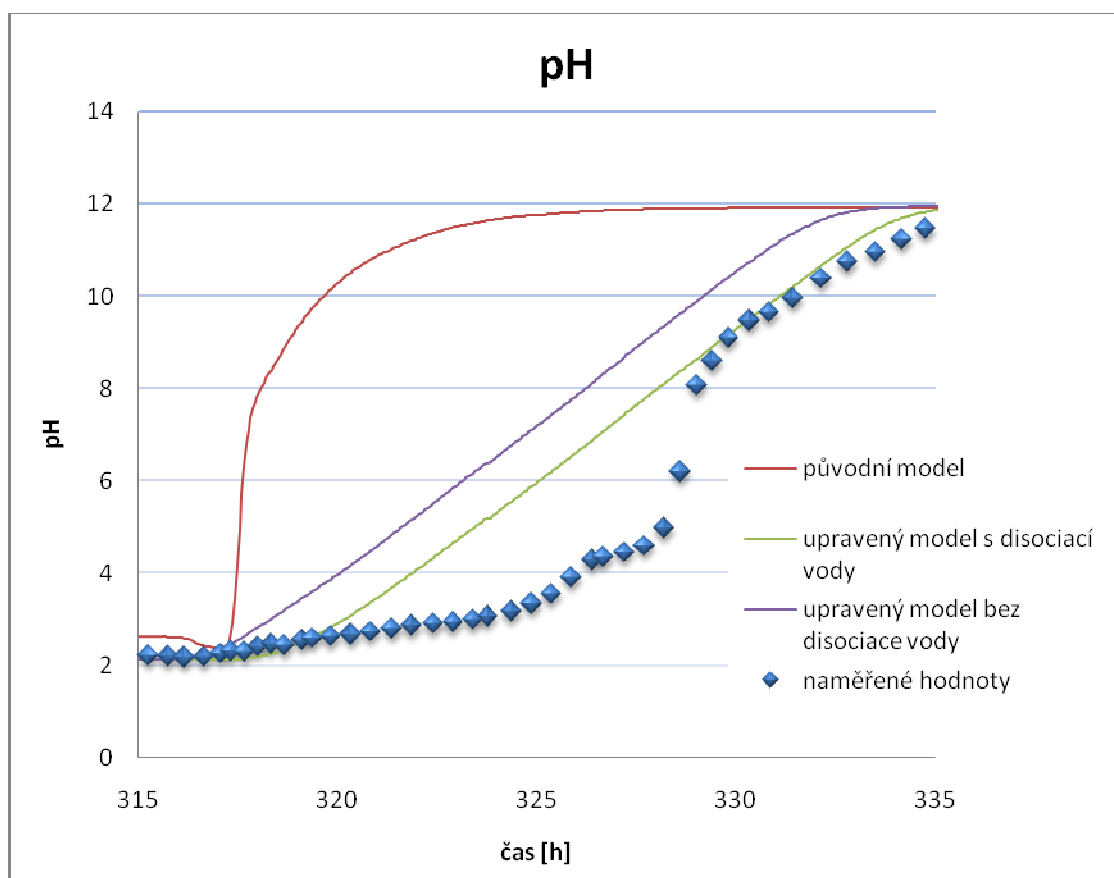
Lépe patrná je úprava modelu na odhadu pH. Původní model se výpočtem odhadu této vlastnosti výstupního roztoku zabýval jen okrajově. Ani při kalibracích nebyl na pH brán zřetel. To je zřejmě důvod, proč se hodnota odhadovaného pH velmi lišila od měření. Opravami a úpravami popsanými výše ([2.4 Úpravy transportu](#)) jsme dosáhli přiblížení, které je z [grafu 2-17](#) dobře patrné. Díky přidání výpočtu odhadu pH s disociací vody, odpovídá příslušná křivka naměřeným hodnotám ztelně lépe.



graf 2-17: Vývoj pH v čase. Srovnání hodnot ve výstupní komoře. Jsou zde porovnány metody prostého míchání původního modelu (červená křivka), a modelu zahrnujícího přidání komor. Dále je porovnáván vliv zavedení výpočtu disociace vody (zelená křivka) na odhadované pH.

Ke ztelnému přiblížení jsme dospěli také v posledních hodinách experimentu, což vyjadřuje [graf 2-18](#), kdy dochází k míchání kyselého a zásaditého slivu. Ale vzhledem k rozdílné povaze míchaných roztoků jsou zde chemické děje složitější a proto se nám další zlepšení odhadu nepodařilo. Z výsledků získaných z programu React, o kterých bude lépe pojednáno v kapitole [3.2 Hledání množiny minerálů](#), vyplývá, že při míchání těchto dvou

roztoků je pravděpodobné srážení. To může ovlivnit hodnotu pH velmi výrazně, proto je zapotřebí využít některý geochemický program, který s tím dokáže počítat.



graf 2-18: Vývoj pH v čase. Srovnání hodnot ve výstupní komoře. Jsou zde porovnány metody prostého míchání původního modelu (červená křivka), a modelu zahrnujícího přidání komor. Dále je porovnáván vliv zavedení výpočtu disociace vody (zelená křivka) na odhadované pH.

3 GWB

The Geochemist's Workbench (GWB) je sada vzájemně provázaných programů, které mají za úkol řešit různé problémy z oblasti geochemie [8]. Základní verze (GWB Essentials) obsahuje pět programů, které dokáží například vypočítat rovnovážné konstanty chemické reakce a podmínky její rovnováhy (program Rxn), nebo rozložení látek ve vodných roztocích a nasycenost potažmo těkavost těchto roztoků (Spec8). Ostatní tři programy (Act2, Tact a Aqplot) slouží hlavně ke grafickému znázornění výsledků spočtených předchozími dvěma programy.

Hlavní význam pro nás měly programy obsažené v rozšířené verzi (GWB Standard). React je program, který dokáže spočítat rovnovážné stavy různých vodných roztoků a následně sledovat změny v uzavřených či otevřených systémech těchto roztoků. Gtplot vykresluje průběh reakcí spočtených programem React. Oba programy sloužily nejprve k předběžným modelům testovaných roztoků, kdy jsme se snažili určit správné nastavení různých parametrů (následující kapitoly). Program React byl dále využit k počítání rovnovážných stavů roztoků během samotného transportu.

3.1 Rovnováha vstupních roztoků

Při zadávání hodnot jednotlivých koncentrací do programu React jsme se snažili vycházet jednak ze vstupů pro program PhreeqC z původního modelu a také z tabulky složení roztoků (tab. 1-2). Naměřené složení roztoků ale nemusí být vždy v rovnováze, proto se při výpočtech nastavuje jedna složka, jejíž koncentrace je pohyblivá a podle které program React spočte nábojovou vyrovnanost. Obvykle vybíráme takovou složku, která se v roztoku vyskytuje v největším množství, aby změna její koncentrace po spočítání rovnováhy nebyla příliš rozdílná od původního stavu. Spočtená hodnota nám může poskytnout informaci, zda je ostatní složení zadáno chybně, nebo neodpovídá-li realitě. Vyjde-li předpokládaná hodnota, nemusí to ale nutně znamenat, že zadání bylo provedeno správně.

Ve všech modelech jsme pro dopočítávání nábojové vyrovnanosti nastavili aktivitu vodíkových iontů, tedy pH a to ze dvou důvodů. Prvním z nich je skutečnost, že pH dokážeme

bez použití geochemických programů odhadnout jen za určitých okolností (2.4.5 Oprava pH). Kdežto výpočet koncentrací jednotlivých složek je mnohem lépe odhadnutelný, když vycházíme z toho, že v koloně nedochází k vysrážení velkého množství některých složek. Odchyly výpočtu jednotlivých koncentrací geochemickým programem a výpočtem obsaženým v programu Transport (metoda prostého míchání, vzorec **(2-2)**) jsou zanedbatelné v případě, že nedochází ke srážení. A tehdy dochází i ke změnám pH. Jednoduše řečeno, jedním z důvodů výběru pH byla jeho špatná odhadnutelnost v porovnání s ostatními složkami roztoku. Tím druhým byl fakt, že pro porovnávání získaných výsledků jsou potřebné i naměřené hodnoty. Ty máme pouze u několika složek (sířany, hliník, železo, pH). Navíc u hliníku a železa byly hodnoty jejich koncentrací zjišťovány poměrně řídké v porovnání se sířany a pH.

Další výhodou programu React oproti programu Phreeqc je jeho robustnost. Při zadávání složení roztoků do programu PhreeqC musely být vynechány některé složky. Například dusičnany a uhličitany nebyly do vstupních souborů přidány vůbec, přestože například v ložiskové vodě (STCC-12) ovlivňují její chemické vlastnosti velmi výrazně. Nejprve jsme zkusili spočítat rovnováhu této vody bez přidání uhličitů a poté jsme je do roztoku doplnili. V prvním případě program React spočítal výsledné pH roztoku na 11,188, v případě druhém bylo vypočtené pH rovno 7,031. tab. 1-2 roztoků udává hodnotu změřeného pH rovno 7,35, což je u pH v tomto případě poměrně malá odchylka od výsledku modelu obsahujícího uhličitany, ale velmi velká odchylka od původního nastavení bez nich. Obdobně jsme otestovali i oba další roztoky a provedli porovnání s hodnotou pH z tabulky chemických vlastností roztoků (tab. 3-1). Jak je vidět, novým nastavením jsme se přiblížili k naměřeným hodnotám u všech tří roztoků, i když u dvou z nich jen nevýrazně. Z toho můžeme usuzovat, že nové nastavení odpovídá skutečnosti o něco lépe. Další práce s nastavením složení vstupních roztoků bude popsána v kapitole 5.6 Kombinovaná metoda. Vstupy pro program React jsou obsaženy v příloze.

Značení roztoku	hodnota pH vypočteného pro původní vstup	hodnota pH pro vstup upravený podle tabulky roztoků	změřená hodnota pH
STPCC-12 cenomanská voda	11,188	7,035	7,35
VP26-6163	1,894	2,078	2,16
sliv "A"	12,079	12,056	11,95

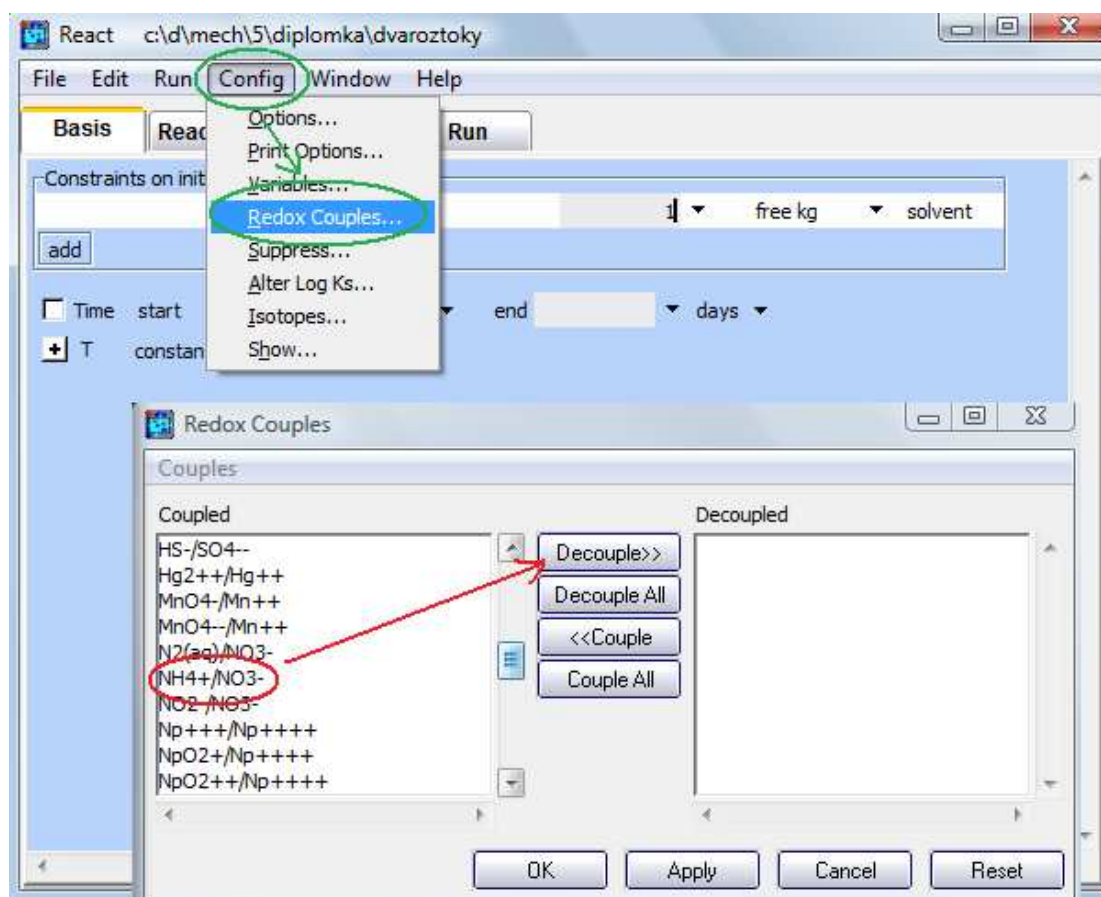
tab. 3-1: Ve druhém sloupci je hodnota pH vypočtená programem React z původního vstupu. Hodnota pH z třetího sloupce je opět spočtená tímtož programem, ale na základě složení roztoků upraveného podle tabulky roztoků. V posledním sloupci jsou vypsány naměřené hodnoty pro jednotlivé roztoky.

Ve vstupním souboru pro program PhreeqC, který zároveň slouží jako vstup pro celý Transport, jsme kromě uhličitánů a dusičnanů našli ještě několik dalších drobných odlišností od tabulky složení. Ty ale neměly velký dopad na výsledek či průběh výpočtu, proto se jimi nebudeme zabývat.

S programem React se dá pracovat několika způsoby. Přímou v jeho uživatelském rozhraní, za pomoci vstupních souborů nebo ve verzi GWB 7 nově pomocí skriptů. První dvě varianty jsou popsány v [6], proto se o nich zde zmíníme jen stručně, a třetí variantu zmíníme v kapitole 4.3 Metoda hromadného počítání chemické rovnováhy.

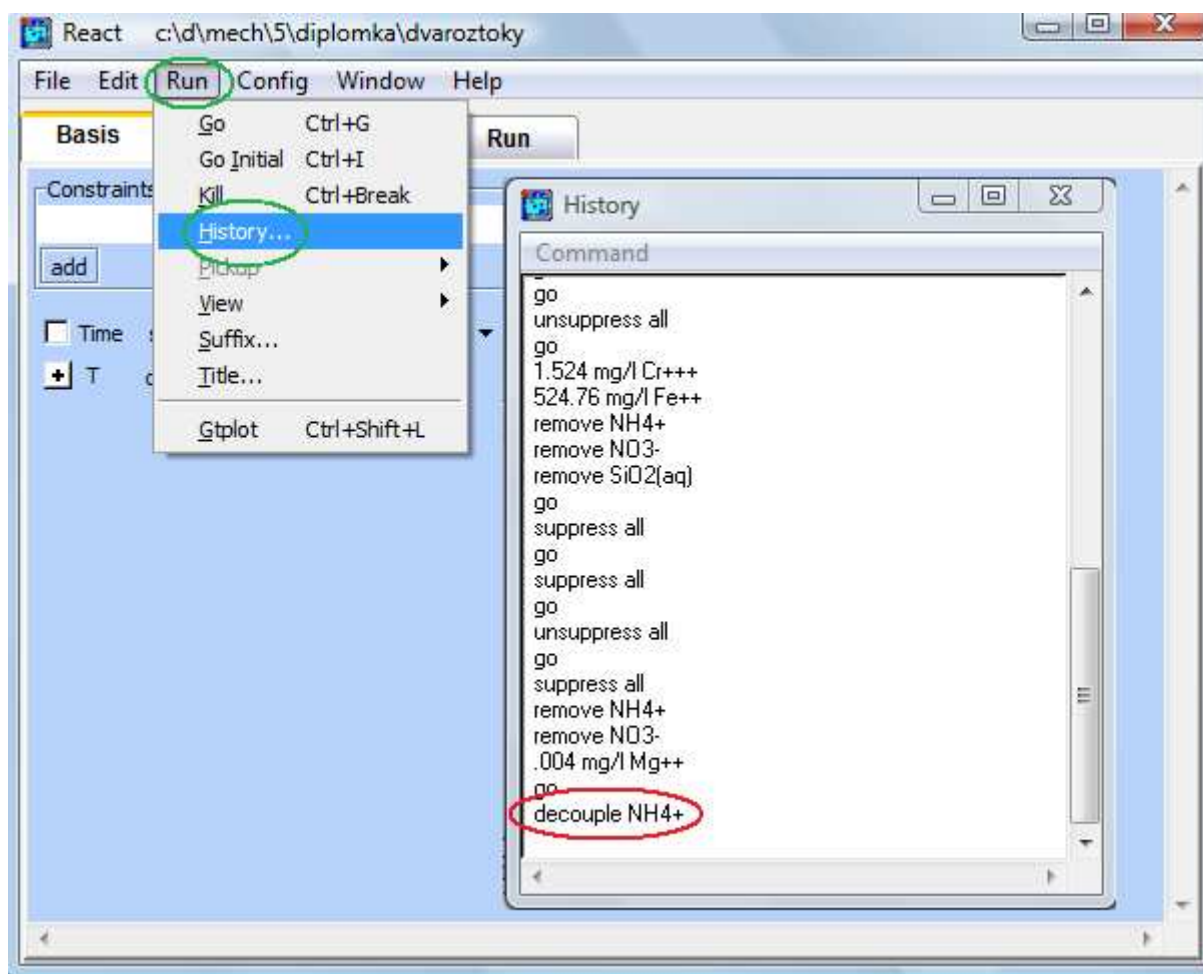
Práce pomocí uživatelského rozhraní je sice intuitivní, ale pro náš případ, kdy chceme v poměrně krátkém čase spustit stovky až tisíce výpočtů, se zjevně nehodí. Může ale posloužit k přípravě modelů před samotným spuštěním transportu, výsledkem čehož je například tab. 3-1, dále k ověřování výpočtů jednotlivých modelů (kapitola 5.6 Kombinovaná metoda) a v neposlední řadě k samotné přípravě vstupů. Uvedu zde jednoduchý příklad jak z posloupnosti úkonů prováděných v okně programu React získám příkaz vhodný pro vstupní soubor.

Jde o situaci, které musela být vyřešena, jestliže jsme chtěli do původního složení doplnit dusičnany podle tabulky roztoků. Jestliže chci do složení modelovaného roztoku uvést koncentraci NO_3^- a zároveň NH_4^+ , je potřeba nejprve tuto redoxní dvojici rozdělit, neboť v základním nastavení programu React lze uvést pouze koncentrace jedné z těchto složek. Na obr. 3-1 je znázorněna posloupnost kroků vedoucích k tomuto nastavení.



obr. 3-1: Popisuje postup při rozdělování redoxní dvojice, což se provádí pro získání možnosti zadání koncentrací obou složek do programu React.

Po vykonání těchto několika úkonů můžeme do složení roztoků zadávat zároveň NH_4^+ i NO_3^- . Obdobný způsobem můžeme zjistit, jakým příkazem vepsaným do vstupního souboru bychom mohli těchto několik kroků nahradit. To zjistíme postupem popsáním na následujícím obr. 3-2. Jak je vidět, poslední, co se v Reactu vykonalo, byl příkaz *decouple NH4+*. Jestliže tedy tento příkaz přidáme na začátek vstupního souboru pro program React, provede se tento úkol automaticky.



obr. 3-2: Popisuje postup získávání příkazů po provedení posloupnosti kroků v programu React. Tyto příkazy zjednodušují práci se samotným programem a umožňují komunikaci pomocí vstupních souborů nebo skriptů.

3.2 Hledání množiny minerálů

Dalším velmi důležitým parametrem výpočtu je množina minerálů, kterým nastavíme možnost se srážet. Tento krok je nutný z toho důvodu, že program React počítá termodynamickou rovnováhu roztoku. Nebere tedy ohled na kinetiku vzniku některých sraženin. Nejstabilnější fází z hlediska železa je hematit, který ale vzniká za stovky až tisíce let. Jeho vzniku předchází několik jiných fází (například goethit nebo $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Proto správné nastavení závisí na znalostech jednotlivých systémů, které jsme čerpali převážně z konzultací s Doc. RNDr. J. Zemanem, CSc. z Masarykovy univerzity v Brně.

3.2.1 Model kolony bez transportu

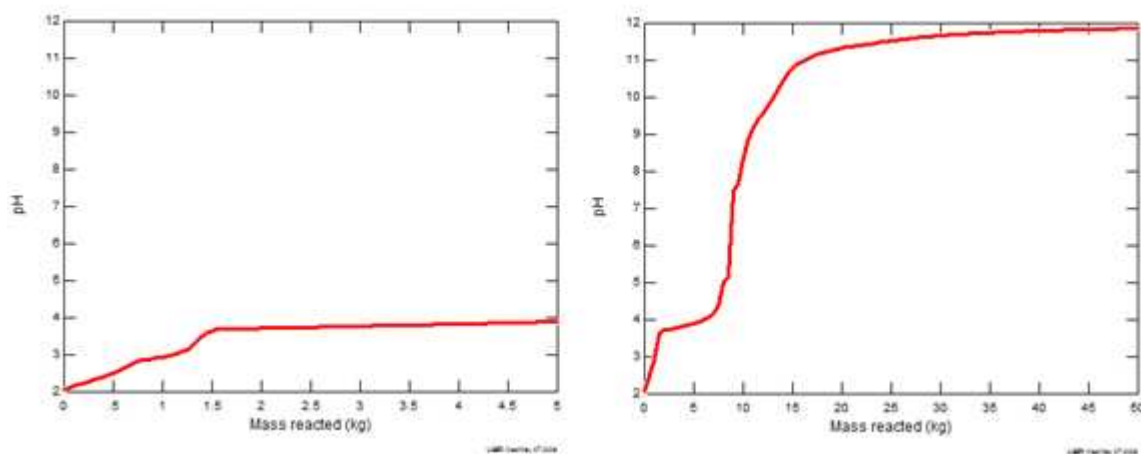
Abychom našli množinu minerálů, která co nejlépe odpovídá skutečnosti, bylo by nejlepší použít samotný model transportu rozšířený o výpočty chemické rovnováhy. Tento model bychom spouštěli s různým nastavením pro srážení minerálů a výsledky porovnávali s naměřenými hodnotami. Tento postup je správný a pro přesnou kalibraci parametrů pro výpočet rovnováhy roztoku bude nutné ho provést. V současném stavu modelu ale tato metoda naráží na dva problémy. Prvním z nich je skutečnost, že pro správné nastavení parametrů pro výpočet „chemie“ je nezbytné co nejlépe nastavit transportní parametry kolony, což není cílem této práce. Větším problémem je velká časová náročnost takovéto metody.

Z těchto důvodů nebylo možné nastavení množiny minerálů naznačenou metodou provést. Pokusili jsme se tedy využít program React pro co nejlepší napodobení situace v koloně. Vzhledem k tomu, že jde pouze o předběžné nalezení příslušného nastavení, které bude potřeba dále zpřesnit samotným modelem, není nezbytně nutné najít touto metodou konečné nastavení. Provedené zjednodušení budeme proto zatím brát jako zanedbatelné a nebudeme zavrhovat ani minerály, u kterých si nejsme jisti dobou jejich srážení. Cílem této metody bude tedy nalézt takové minerály, jež mají vliv na některou vlastnost výsledného roztoku, kterou budeme moci porovnávat. Jsou jimi koncentrace složek Fe, Al, SO₄-2 a pH.

Pro začátek hledání jsme si vybrali situaci z druhé části experimentu, kde se míchají roztoky 2 a 3. Tyto roztoky jsme v programu React nejprve zrovnovážili, abychom zjistili, zda nejsou přesyceny vůči některým složkám. Před následným mícháním jsme museli nejprve do „Basis“ doplnit několik složek, které byly obsaženy v „Reactants“. Bez doplnění by program ohlásil chybu zadání. Hodnoty u doplněných složek jsme nastavili zanedbatelné (10^{-75} mg/l) a opět spočítali rovnováhu, abychom se ujistili, že touto úpravou nedošlo ke změně vlastností roztoku.

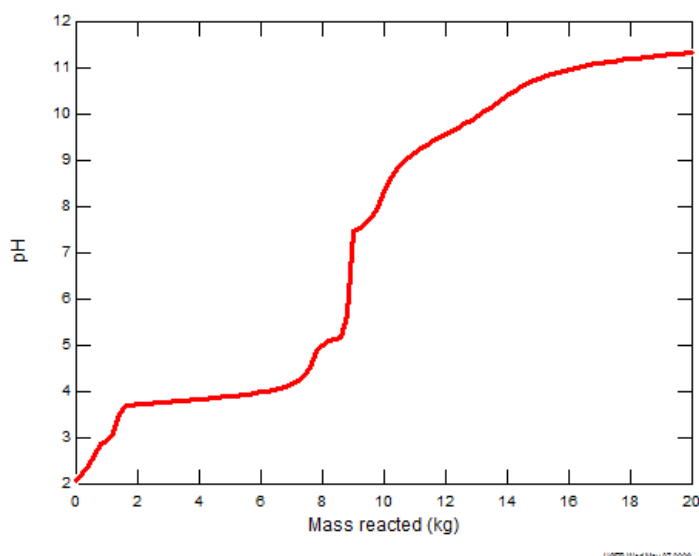
Pro napodobení situace v koloně jsme potřebovali použít takové nastavení, aby program postupně přiléval jeden roztok do druhého, což je jeho základní stav, jestliže je jeden roztok zadán ve složce „Basis“ a druhý ve složce „Reactants“. Poměr, v jakém program roztoky míchá, se nastavuje ve složce „Reactants“ pomocí parametru *reactants*

times. Je-li tato hodnota například dvě a počet kroků deset, pak program v každém kroku vezme desetinu dvojnásobku roztoku ze složky „Reactants“ a smíchá ji s roztokem v „Basis“. Takto v každém kroku do míchaného roztoku přidá další část, až nakonec výsledný roztok obsahuje jeden díl roztoku z „Basis“ a dva díly roztoku z „Reactants“. Naším cílem bylo napodobit situaci, kdy je na začátku obsažen pouze první roztok a na konci převažuje roztok druhý. Ale také bylo potřeba přidávat malá množství druhého roztoku, abychom napodobili jeho zředěnost. Bylo potřeba zvolit kompromis, proto jsme parametr *reactants times* nejprve nastavili na hodnotu nízkou (5) a poté na hodnotu vysokou (50). Ve všech případech bylo povoleno veškeré srážení. Vypočtenou situaci znázorňuje graf 3-1.



graf 3-1: Závislost pH na stavu míchání dvou roztoků. Do kyselého VP26 – 6163 přiléváme sliv „A“ (výstup z programu Gtplot). Osa x udává hmotnost přilévaného roztoku do jednoho kg roztoku původního. Levý graf odpovídá nastavení *reactants times*=5, pravý graf *reactants times*=50.

Levý graf je částí grafu pravého. Takový výstup získáme, jestliže se zvolíme příliš malé množství přilévaného roztoku (*reactants times*). Naproti tomu pravý graf již obsahuje zbytečně dlouhou část, která nám neposkytuje žádné informace, neboť druhý roztok už převládá výraznou měrou a nedochází tím pádem k žádným nepředvídaným změnám koncentrací či pH. Zvolili jsme proto *reaction times* rovné dvacet, neboť v tomto případě se pH již začíná ustalovat, ale graf je stále dostatečně přehledný, aby byly změny tvaru křivky dobře pozorovatelné (graf 3-2). Není nutné, aby tato hodnota byla dvacet, ale z předchozích grafů vyplývá, že je dostačující a není tedy potřeba hledat lépe vyhovující hodnotu.

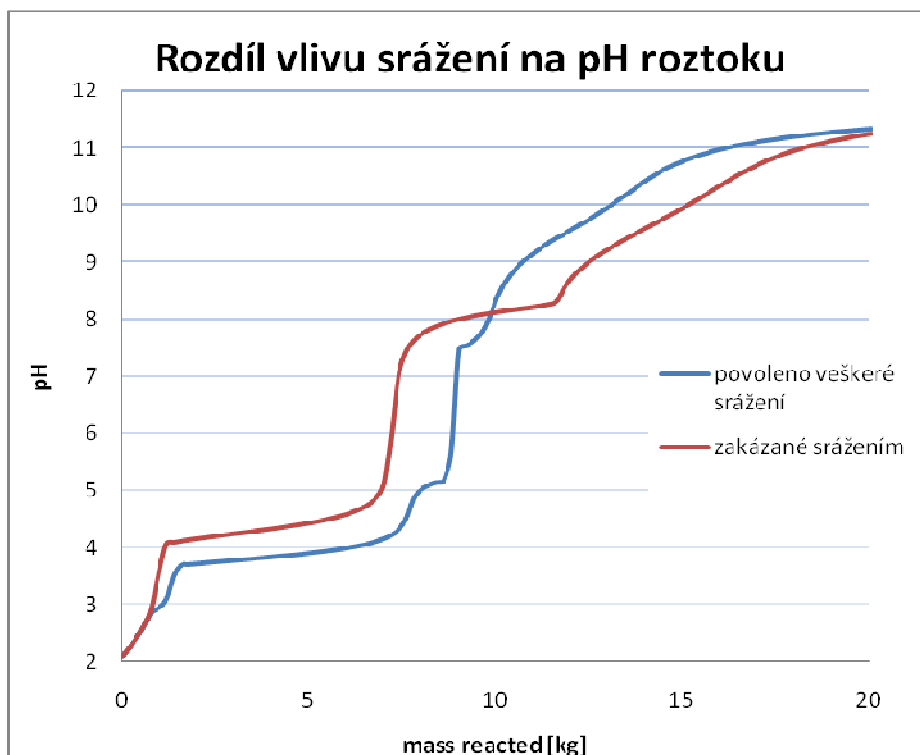


graf 3-2: Závislost pH na stavu míchání dvou roztoků. Do kyselého VP26 – 6163 přiléváme sliv „A“. Osa x udává hmotnost přilévaného roztoku do jednoho kilogramu roztoku původního. Graf odpovídá nastavení *reactants times* = 20.

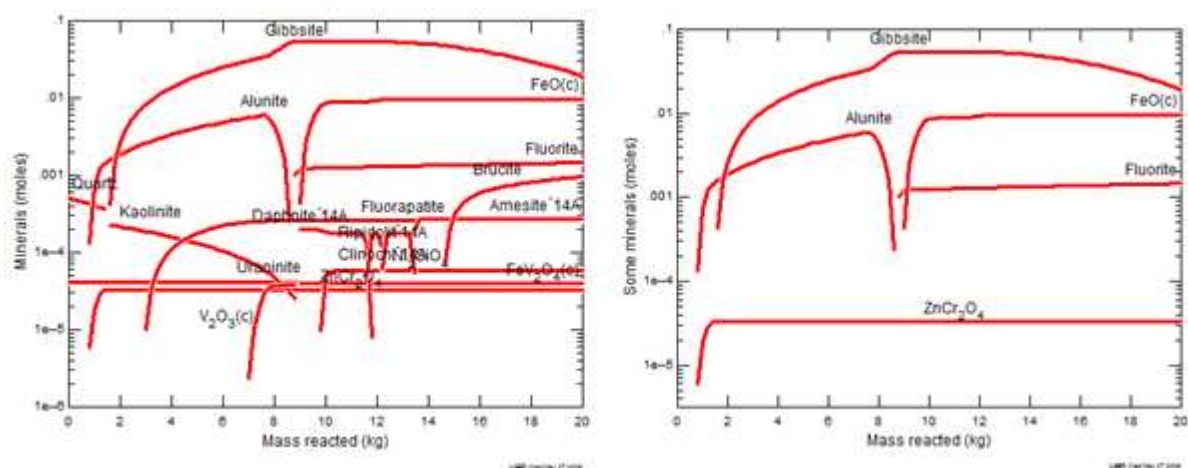
Vlastní hledání množiny minerálů, kterým bude v konečné verzi programu povoleno se srážet, se opírá o poznatky získané při modelování těchto roztoků, které jsou popsány v [6]. V ní jsme podobnou analýzou, která bude naznačena v dalším odstavci, navrhli množinu minerálů, která se při míchání těchto roztoků pravděpodobně sráží. Získané nastavení jsme porovnávali s naměřenými hodnotami. V modelu míchání příslušných dvou roztoků jsme povolili srážení minerálů Alunite, Gibbsite, Gypsum a Fluorite. Všechny byly Mgr. J. Holečkem z ČGS (Česká geologická služba), který se zabývá také experimentálním studiem srážených minerálů, označeny jako minerály, které se v daných podmínkách vysrážet mohou. Kromě těchto informací můžeme použít i měření provedené na kolonovém experimentu. Z grafů těchto měření můžeme například odhadnout, že v druhé části experimentu došlo ke srážení minerálů obsahujících železo a hliník. Bohužel vzhledem k malému počtu měření jde opravdu spíše o odhad, který je založen na skutečnosti, že koncentrace těchto složek klesla na nulovou či velmi nízkou hodnotu dříve, než jsme očekávali. Větší množství naměřených údajů máme pro síranové ionty. Těch je bohužel v roztoku takové množství, že se jejich srážení projevuje pouze neznatelně. Znatelný vliv má srážení některých minerálů na hodnotu pH. Pomocí programu React jsme se tedy pokusili

zjistit, které minerály to jsou. Není jisté, že nalezená množina je konečná, ale její nalezení může výrazně zrychlit kalibraci chemických parametrů pomocí samotného programu Transport.

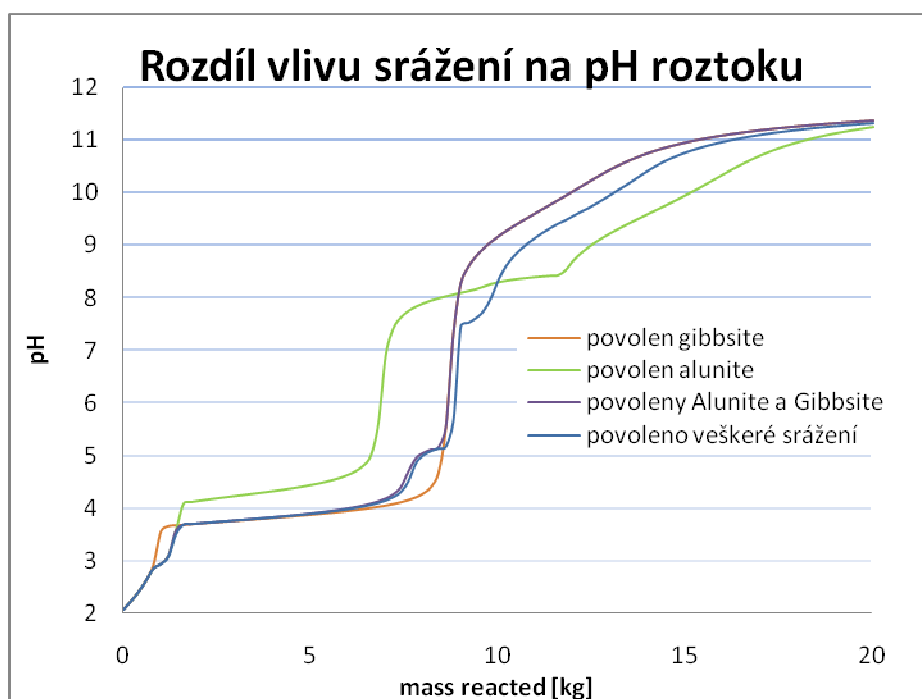
Nejprve jsme tedy spustili výpočet se zakázaným srážením a poté s povolením srážení všech minerálů. Dostali jsme dvě křivky se stejným počátkem ([graf 3-3](#)). Našli jsme si místo jejich první odlišnosti a z grafu srážených minerálů ([graf 3-4](#)), získaných ve druhém výpočtu, jsme vyčetli, že se v tomto místě začíná srážet Alunite a ZnCr_2O_4 . Zakázáním veškerého srážení kromě druhého minerálu jsme zjistili, že vliv na změnu pH má hlavně Alunite. U ZnCr_2O_4 nebyla žádná změna patrná. Obdobně jsme povolili srážení minerálu Gibbsite. Srovnání vlivu jednotlivých srážení a jejich kombinace nalezneme dále ([graf 3-5](#)).



graf 3-3: Závislost pH výsledného roztoku na množství přilévaného roztoku (stejně nastavení jako grafu, pouze jiné srážení). V grafu porovnáváme křivky vzniklé zakázáním veškerého srážení (červená) či jeho povolení pro všechny minerály (modrá).



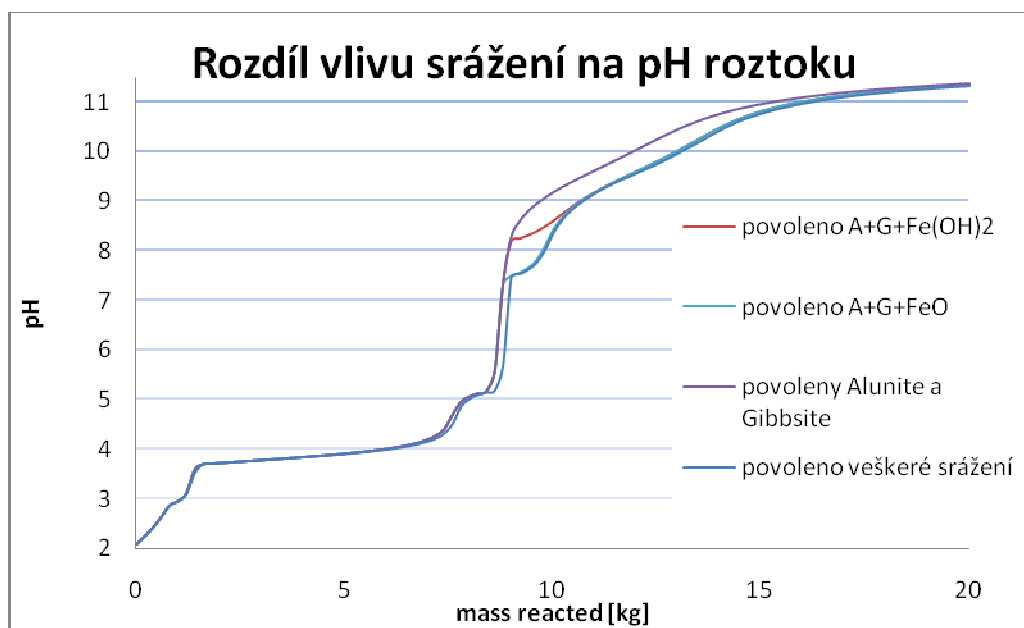
graf 3-4: Závislost množství vysrážených minerálů na množství přilévajícího roztoku (stejně nastavení jako graf 3-3). Levý i pravý graf jsou získány výpočtem s totožným nastavením, pouze u levého nejsou znázorněny všechny vysrážené minerály, ale pouze ty o kterých je v práci zmínka.



graf 3-5: Závislost pH výsledného roztoku na množství přilévajícího roztoku (stejně nastavení jako u grafu 3-3, pouze jiné srážení). V grafu porovnáváme křivky vzniklé povolení srážení pro všechny minerály (modrá) a s povolením pouze pro jednotlivé z nich, či jejich kombinace.

Oba tyto minerály patří do skupiny, která byla expertně schválena Mgr. Holečkem. Nepatří do ní ale FeO, které podle grafu srážených minerálů vzniká právě v místě další výraznější odchylky (graf 3-5 v místě mezi 7 a 8 pH). Povolíme-li jeho srážení budou křivky téměř totožné (graf 3-6).

Vzhledem k tomu, že FeO nepatří do „povolené“ skupiny sraženin, zbývá ještě prověřit vliv jeho srážení na celkové pH. To provedeme tak, že zakážeme srážení pouze tohoto minerálu. V tom případě se místo něj začne srážet $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na stejném místě. Jak je vidět na grafu 3-6, tímto postupem jsme se od křivky s veškerým povoleným srážením zase vzdálili, proto necháme v dalších výpočtech nastaveno povolení srážení pro FeO. Grafy lze bez předchozí kalibrace modelu srovnávat jen obtížně, proto jde v této fázi vytváření modelu pouze o odhad, který bude potřeba ověřit. Stejně tak je potřeba nechat na dalším expertním odhadu, zda je za daných podmínek možné nastavit srážení FeO, nebo hledat jiný minerál, který odpovídá skutečnosti lépe.



graf 3-6: Závislost pH výsledného roztoku na množství přilévajícího roztoku (stejně nastavení jako grafu, pouze jiné srážení). V grafu porovnáváme křivky vzniklé povolení srážení pro všechny minerály (modrá) a s povolením pouze pro jednotlivé z nich, či jejich kombinace. Křivka s označením „povoleno A+G+FeO“ znamená, že kromě FeO bylo povoleno ještě srážení minerálů Alunite a Gibbsite. Obdobně to platí pro křivku „povoleno A+G+Fe(OH)₂“.

4 Komunikace mezi programy

Jednou z velmi důležitých skutečností, ovlivňujících tento model, bylo vydání novější verze GWB 7.0. Pro vlastní program to znamenalo nutnost v poměrně krátkém čase předělat celou jeho strukturu spojenou s voláním výpočtu React, což mělo za následek omezení funkčnosti některých pro výsledek méně důležitých funkcí. Na druhou stranu aktualizace přidané do této verze pomohly výrazně zrychlit i zpřesnit stávající model transportu s počítáním chemické rovnováhy. Hlavním vylepšením bylo přidání možnosti využití programovacího jazyka Tcl pro vytvoření skriptů, které jednak zjednodušují komunikaci mezi programy a také umožňují spustit v jednom okně programu více výpočtů po sobě. Tím odpadá režie systému spojená s inicializací a odstraněním procesu, která samotný výpočet v některých případech neúnosně prodlužovala. Více o časové náročnosti spouštění programu React naleznete v kapitole 4.2 Časová náročnost a u rozboru vlastností jednotlivých metod.

4.1 Metoda samostatného spouštění výpočtu „chemie“

Přestože ve velké většině výpočtů používáme novější metodu hromadného počítání chemické rovnováhy (kapitola 4.3), popíšu zde i metodu původní. Její využití může být například při kalibracích výpočtu chemické rovnováhy, protože jednou z jejích vlastností je možnost ukládání výstupů programu React v každém čase i místě kolony.

Tento způsob komunikace vznikl jako jediný možný pro verzi GWB 6. Programy spolu totiž nekomunikují přímo, ale pomocí textových dokumentů. Jejich komunikace tedy probíhala tak, že program Transport vytvořil vstup do programu React z hodnot jednotlivých koncentrací, doplnil parametry výpočtu tak, jak byly nastaveny uživatelem a zavolał samotný React. Počkal, než program skončí a z textového výstupu následně přečetl spočtená data. Vzhledem k složitosti výstupu z programu React byl do cyklu připojen ještě externí program, který zpracovával tento výstup do formátu, který uměl program Transport přečíst. Tento cyklus proběhl při každém volání výpočtu chemické rovnováhy. Tato metoda má dva výrazné nedostatky. Jednou je zaokrouhlovací chyba, která vzniká při předávání dat. Druhou je velká časová náročnost.

4.2 Časová náročnost

Při každém spuštění programu React zabere určitý čas samotné otevírání okna programu s tabulkou oznamující, že všechna práva jsou vyhrazena. Otevírání tohoto okna se nám nepodařilo v námi používané verzi nijak obejít. To by podle manuálu GWB [8] mělo být možné s profesionální licenci pomocí metody označené jako „piping“. Bohužel tato verze nebyla při vytváření našeho modelu k dispozici.

Pro úplnost zde uvedu ještě několik hrubých odhadů délky výpočtu pomocí této metody. Když bych například chtěl spouštět metodu v každé buňce i čas s původním nastavením modelu (100 buněk, krok po 20 s), trval by výpočet minimálně 200 hodin. A to pouze v případě, že by program React nikdy neměl potíže se spočtením rovnováhy, neboť to může i dvojnásobně prodloužit dobu jeho spuštění. Tato situace nenastává příliš často (při vhodně zvoleném nastavení parametrů), přesto zabere tolik výpočetního času, že prakticky znemožňuje kalibraci.

4.3 Metoda hromadného počítání chemické rovnováhy

Princip této metody je velmi podobný jako v předchozím případě. Program Transport opět nejprve vytvoří vstupní soubor. Ten ale neobsahuje parametry výpočtu, ale pouze koncentrace jednotlivých složek. Následně spustí skript, který data předá programu React (přímou komunikací bez použití dalších textových dokumentů) a automaticky zpracuje výstupní soubor tak, aby ho byl Transport schopen přečíst. Jednotlivé parametry chemie již není nutno nastavovat přímo v programu Transport, ale pouze v samotném skriptu. To ale není zdaleka jedinou výhodou používání skriptu. Jeho relativně těžší ovládání (je nutné znát programovací jazyk Tcl) je vykoupeno například možností lepší práce s výstupními daty, neboť již není potřeba prohledávat složitý výstupní textový soubor programu React, ale pomocí několika jednoduchých příkazů je možné naprogramovat skript tak, aby vypisoval výsledky v takovém formátu, v jakém se s nimi nejlépe pracuje. To odstraňuje například problém se zaokrouhlováním, neboť příkazem *report set_digits* je možné nastavit výpis výsledků na určitý počet platných číslic. Z původního textového výpisu bylo možné přečíst pouze tři platné číslice.

Největším rozdílem oproti předchozí metodě je použití skriptů pro provedení více výpočtů v jednom okně programu React. Předchozí metoda v každém čase, kdy bylo voláno počítání rovnováhy, spouštěla postupně výpočet pro každou buňku kolony zvlášť. Pomocí vytvoření cyklu ve skriptu, to ale u nové metody není nutné. Stačilo upravit program Transport tak, aby v každém čase, kdy je volán výpočet „chemie“, zapsal do textového souboru koncentrace jednotlivých složek ve všech buňkách kolony. Každý řádek obsahuje koncentrace v jedné buňce. Skript postupně volá program React pro jednotlivé řádky vstupu a nakonec vytvoří výstup, který opět v řádcích obsahuje výsledky výpočtů rovnováhy ve všech buňkách v daném čase. Tím pádem není potřeba pro sto buněk pustit program React stokrát. Samotný výpočet pro sto buněk trvá sice déle než jedno spuštění pro jednu buňku, ale vzhledem k výrazně menšímu počtu spuštění (pro sto buněk stonásobně menší počet) celkově zrychlí výpočet až sedmkrát. Což je v případě původního nastavení počtu buněk a délky kroku přibližně 140 ušetřených hodin na jeden výpočet modelu s metodou „chemie vždy“ (kapitola 5.5).

5 Metody počítání chemické rovnováhy v koloně

V této kapitole vysvětlíme návrhy několika metod volání výpočtu chemické rovnováhy. Největší rozdíly mezi nimi tvoří časová náročnost a samozřejmě jejich přesnost. Druhá ze jmenovaných vlastností je ale bez předchozí kalibrace těžko porovnatelná se skutečností. Zde se proto omezíme pouze na porovnání jednotlivých metod mezi sebou.

Jednotlivé metody jsou spolu lehce kombinovatelné a jejich nastavení se často prolínají. Není proto nutné je brát jako předpisy pro práci s programem, ale spíše jako doporučení, které nastavení je vhodné v určitých situacích použít. Většina metod vznikla pro zrychlení neúnosně dlouhých výpočtů ještě před zavedením komunikace pomocí skriptů, proto už dnes nemusí mít takový význam. Stále ale mohou být velkou časovou úsporou.

5.1 *Prosté míchání*

Tato metoda je stejná jako u původního modelu a je popsána v kapitole 2.2.1 Prosté míchání. Odchytky výsledků metody prostého míchání mezi původním programem a jeho upravenou verzí jsou dány pouze úpravami samotného programu Transport.

5.2 *Prosté míchání s výslednou baňkou*

Jedinou odlišností od předchozí metody prostého míchání je, jak už sám název napovídá, výpočet rovnovážného složení roztoku ve výstupní baňce. Tato metoda byla popsána v kapitole 2.4 Úpravy transportu, zde se k ní ještě jednou vrátíme, neboť je v několika ohledech důležitou součástí všech dalších modelů.

Začlenění výstupní baňky do modelu umožňuje především lepší porovnatelnost jednotlivých výpočtů mezi sebou i se skutečnými měřeními. Místo porovnávání křivky s množinou bodů teď můžeme porovnat dvojice bodů spočtených ve stejném čase, které byly získány metodou lépe napodobující skutečný stav. Navíc není potřeba počítat rovnováhu v baňce při každém vylití, což by zbytečně protahovalo samotný výpočet. Program si sám ukládá koncentraci roztoku obsaženou v baňce a ve chvíli, kdy ji má vylít,

uloží tuto koncentraci do příslušného textového dokumentu. Na konci celého výpočtu vezme tento dokument a spočítá rovnováhu v každém čase, kdy byla baňka vylita. Vzhledem k tomu, že situace v baňce při vylévání nemá žádný vliv na situaci po vylití, nedochází tímto způsobem k jakékoli změně výsledku. Kdy má docházet k vylití baňky lze v samotném programu nastavit (Příloha A.3 Nastavení pro baňku). Nejčastěji se používá vylití v časech, kdy bylo měřeno pH, nebo koncentrace síranů, protože pak získáme hodnoty z baňky v bodech, ve kterých známe i výsledek měření příslušné složky. Výpočet stavu baňky je navíc tímto způsobem oddělený a lze s ním díky tomu lépe pracovat, neboť vstup i výstup zůstanou po skončení programu uloženy ve formě textových dokumentů.

Tato metoda, nebo spíše doplněk ostatních metod, není časově náročná. Samotný výpočet prodlouží pouze o jedno spuštění programu React. Délka prodlení je závislá na počtu výpočtů (obvykle méně než 50) a na správnosti vstupního souboru. Nedokáže-li program React ve většině případů spočítat rovnováhu, vyskytuje se někde chyba a výsledek je pravděpodobně chybný. Ale i v krajním případě nepřesáhne doba tohoto výpočtu několik minut (obvykle 20 s).

5.3 Metody čela kontaminace

Nejprve musíme vysvětlit, co znamená samotný pojem čelo kontaminace. Jeho představa je vcelku jednoduchá. Jde o stav, kdy se začíná koncentrace v buňce výrazněji měnit vlivem konvekce nebo jinak řečeno, když v buňce kolony začíná docházet k míchání dvou roztoků. Počítání „chemie v takovémto místě vychází z předpokladu, že k největšímu množství chemických reakcí dochází právě v místě míchání dvou rozdílných roztoků. Složitější je takové místo najít. Při hledání můžeme vycházet ze dvou možností. Buď sledujeme jednu buňku kolony v průběhu času, nebo kontrolujeme v každém čase všechny buňky kolony.

5.3.1 Metoda čela kontaminace, varianta 1

V prvním případě dochází k hledání čela kontaminace v každé buňce zvlášť a to podle koncentrace síranových iontů. Při tomto hledání vycházíme z jednoduché podmínky:

$$|C_j(t) - C_j(t_{\text{kont}})| > (C_j(t) + C_j(t_{\text{kont}})) * k, \quad (5-1)$$

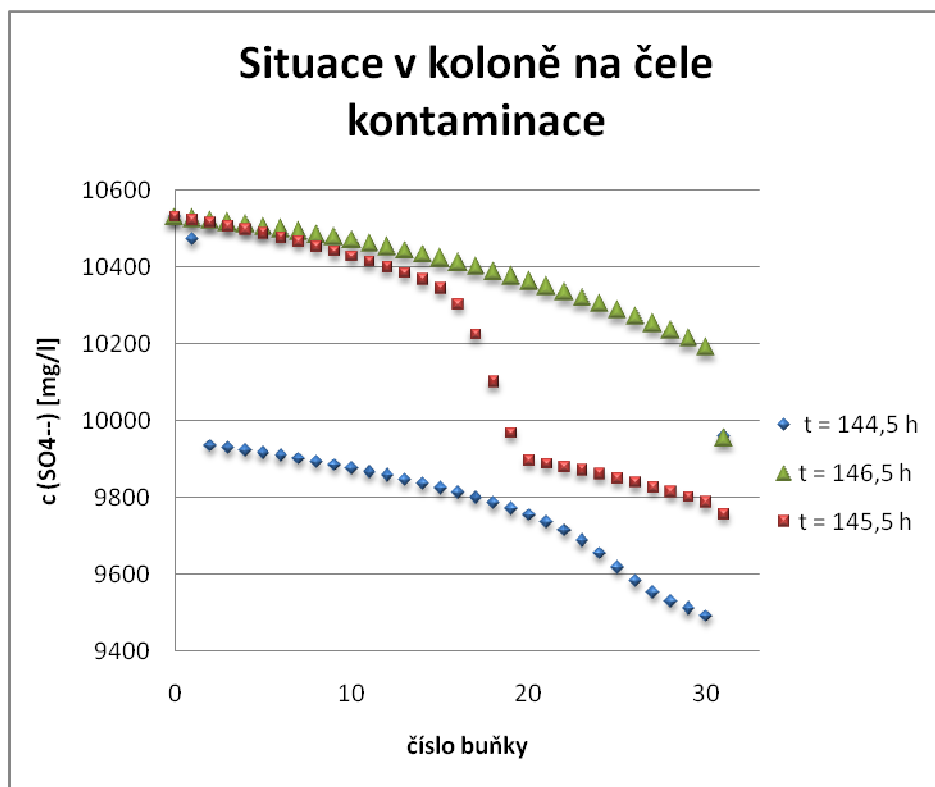
kde $j = 0, \dots, N+1$,

t_{kont} čas ve kterém bylo naposledy nalezeno čelo kontaminace, t.

Vzorec můžeme vysvětlit tak, že nastavíme-li koeficient k na jednu polovinu, pak změna koncentrace musí být větší, než aritmetický průměr součtu těchto koncentrací. Citlivost se tedy mění nastavováním koeficientu k . Vzhledem k malým časovým krokům a tedy i k malým změnám koncentrací, by bylo obtížné nastavit koeficient k tak, aby úspěšně vyhledával čelo kontaminace podle koncentrací ze dvou po sobě jdoucích časů. Proto se do hodnoty předchozí koncentrace ukládá vždy hodnota předchozího nalezeného čela kontaminace v dané buňce, která se nemění až do nalezení dalšího čela. Dále je možné nastavit nejkratší dobu, ve které dochází ke kontrole v dané buňce, nebo složku, podle které dochází k porovnání (vysvětleno v příloze Práce s programem Transport). Protože bez zkušeností s programem je obtížné odhadnout tyto parametry, je možné vybrat ze dvou nastavených možností výpočtu. Jestliže ani jedna neodpovídá požadavkům uživatele, je možné nejprve otestovat, v kterých buňkách a časech bude čelo kontaminace nalezeno. Nejprve se spustí požadovaný výpočet s nastavením prostého míchání a testovaných parametrů a poté se nastaví možnost výpisu nalezených čel kontaminace. Tato procedura trvá velmi krátkou dobu a není tedy obtížné naleznout požadované nastavení.

5.3.2 Metoda čela kontaminace, varianta 2

Jako příklad druhé varianty této metody uvádíme graf 5-1 koncentrací síranových iontů v určitém čase v různých buňkách kolony.



graf 5-1: Závislost koncentrace síranových iontů na čísle buňky v koloně. Množiny bodů zobrazují situaci ve třech různých časech. Modré body označují původní stav kolony před započítím vtláčení koncentrovanějšího roztoku. Zelené body jsou konečný stav na konci sledovaného úseku. Hnědé body ukazují stav mezi těmito krajními časy. Mezi buňkami 15 a 20 můžeme vidět stav kolony, který označujeme jako čelo kontaminace.

V tomto případě dochází k hledání výraznějších změn koncentrace v určitém čase v několika po sobě jdoucích buňkách. V každé buňce, určí rozdíl koncentrací podle následujícího podmínky:

$$C_- = C_{j-m}(t) - C_j(t), \quad (5-2)$$

$$C_+ = C_{j+m}(t) - C_j(t), \quad (5-3)$$

$$|C_- - C_+| > (C_- + C_+) * K, \quad (5-4)$$

kde $m = 1, \dots, 3$.

Smysl podmínky je stejný jako u **(5-1)** s tím rozdílem, že v předchozím případě nebylo možné použít budoucího času pro určení čela kontaminace. U této metody hodnoty koncentrací v buňkách s větším indexem známe, není proto obtížné s nimi počítat. Index m byl zaveden z toho prostého důvodu, že buňky u kraje kolony nemůžeme porovnat s buňkami s indexem mimo kolonu. Proto buňka číslo 1 užívá index $m=1$ a určí-li program na základě podmínky **(5-4)**, že v buňce číslo 1 se nalézá čelo kontaminace, provede se výpočet rovnováhy i ve vstupní komoře. Obdobně je tomu i na výstupu z kolony. K rozšíření funkce tohoto koeficientu došlo v důsledku rozdílného chování modelu pro různá nastavení poločasu výměny mezi komorami a buňkou. Koeficient m v poslední verzi programu Transport roste směrem od komor do středu kolony a tím zmenšuje vliv této výměny, při stejném koeficientu citlivosti. Tato kompenzace je pro správný chod metody důležitá, neboť vzhledem ke své velikosti mají vstupní a výstupní komora určitý vliv na okolní buňky. Z tohoto důvodu je nalezení koeficientu citlivosti u této metody složitější, než u metody předchozí. Koeficient m je nastaven pouze heuristicky. Jeho nastavení by jistě šlo optimalizovat, což by mohlo vést ke zlepšení výsledků této metody. Důvodem, proč jsme to neučinili, jsou lepší vlastnosti výpočtu pomocí varianty 1. Druhá varianta je uváděna spíše pro srovnání. Přesto může být její optimalizace dalším krokem při vývoji modelu.

I druhá metoda čela kontaminace obsahuje možnost nastavení, podle které složky se má čelo hledat. Také umožňuje nastavení časového intervalu po nalezení čela kolony v určité buňce, během kterého nedochází k dalšímu hledání. Toto omezení ušetří čas tím, že zmenší počet výpočtů (nalezne menší množství čel kontaminace), ale na druhou stranu může zkrátit nalezené čelo až na jednu buňku, což může být příliš velké zjednodušení.

Oba druhy této metody mají velmi podobné výsledky a je na uživateli, který z nich si zvolí. První metoda hledání čela podle hodnot v jedné buňce má tu nevýhodu, že nevyužívá hodnot okolních buněk. Což v některých případech může znamenat, že hodnota označená jako čelo kontaminace jím být nemusí. Na druhou stranu nemá nevýhody druhé metody, které jsou spojené se situací v buňkách blízkých komorám.

Přínosem obou těchto metod celkovému modelu je, při vhodně zvolených parametrech, jednoznačně zmenšení časové náročnosti výpočtu. Nastavením koeficientu

citlivosti na hodnotu blízkou nule, umožníme modelu volat výpočet chemické rovnováhy v každém místě i čase. Z toho je zřejmé, že i míra přesnosti této metody závisí pouze na volbě tohoto parametru, které se budeme více věnovat v kapitole 6 Výsledky.

5.4 Podmíněné metody

Další možností nastavení modelu je volání výpočtu chemické rovnováhy v určitém místě kolony, v omezeném časovém intervalu či pouze v zadaných časových intervalech. Takovýchto možností je nepřeberné množství, záleží na uživateli, kterou kombinaci zvolit. Pro nastavování parametrů modelu se například hodí možnost nastavit volání výpočtu „chemie“ pouze na určitý časový úsek, který je pro testování důležitý. Nebo jde-li nám o situaci na začátku kolony, můžeme omezit výpočet chemické rovnováhy pouze na několik prvních buněk. Vzhledem k tomu, že v těchto případech jde pouze o nastavování modelu a samotný výpočet tím může ztrácet reálný základ, neoznačuji žádné z těchto nastavení za metodu. Tou by se příslušné nastavení mohlo stát až v souvislosti s některými dalšími fakty. V následujícím odstavci nastíním několik takovýchto možností. V této práci je budeme nazývat podmíněné metody.

Tato možná nastavení získávají reálný základ až v kombinaci s dalšími informacemi o kolonovém experimentu. Což ale neznamená, že není možné použít je právě k otestování, zda jejich výsledky nejsou reálným měřením naopak bližší, než výsledky ostatních metod. Závěry podepřené výsledky těchto metod nám mohou dát lepší představu o samotném experimentu.

5.4.1 Silné srážení

Víme-li například, že ve vstupní komoře docházelo během kolonového pokusu ke srážení, ale ve výstupní komoře ani v baňce toto srážení zaznamenáno nebylo, můžeme nastavit výpočet rovnováhy pouze ve vstupní komoře, či ještě v několika prvních buňkách kolony. A pro získání výsledného pH samozřejmě ještě ve výstupní baňce. Model tím urychlíme a přesnost nebude výrazně zhoršena.

Nebo, použijeme-li nejprve model k několika podobným výpočtům, můžeme získat rozdílné výsledky metod prostého míchání a „chemie vždy“, ale na druhou stranu stejné výsledky „chemie vždy“ a počítání rovnováhy pouze na začátku, což může znamenat právě srážení v počátku kolony.

5.4.2 Pomalé srážení

V tomto případě využíváme informaci, že ke srážení došlo v obou komorách a při delším intervalu vylití i ve výstupní baňce. Z toho bychom například mohli usoudit, že srážení je pomalé a roztok potřebuje určitou dobu na ustálení. Počítání „chemie“ pak můžeme zapnout pouze v obou komorách a ve výstupní baňce.

5.4.3 Srážení pouze u jedné dvojice roztoků

Víme-li, že ke srážení může docházet pouze u jedné dvojice roztoků, můžeme počítání rovnováhy omezit pouze na určitý časový úsek, ve kterém dochází k vtlačení příslušného roztoku do kolony nasycené tím druhým. Časová úspora může být opět značná a výsledná přesnost nemusí být výrazně snížena.

Na závěr této kapitoly bych chtěl poznamenat, že všechny použité příklady jsou smyšlené a nemusejí se přímo zakládat na skutečných situacích. Vznikly ze snahy o zjednodušení skutečnosti takovým způsobem, aby byla přirovnatelná k příslušným nastavením modelu. Pokusil jsem se v ní ukázat několik možných nastavení modelu podepřených zkušenostmi uživatele s danými roztoky, či s použitím informací o kolonovém experimentu.

5.5 Metoda „chemie vždy“

I tato metoda, přestože by měla být nejkompaktnější, je velmi zjednodušeným modelem skutečných dějů. Vychází z předpokladu, že k ustálení termodynamické rovnováhy v každé části kolony dochází nekonečně rychle. Proto používá volání výpočtu „chemie“ v každé části kolony a v každém kroku. Jediné omezení této rychlosti nalezení

termodynamické rovnováhy je nastavení možnosti srážení pouze takových minerálů, které se podle zkušenosti uživatele vysrážet v daném časovém intervalu stihnou.

Přestože je tato metoda jednou ze základních v celém modelu, její princip lze popsat v několika málo větách. Neobsahuje žádná zvláštní nastavení, neboť žádná nepotřebuje a jakékoli její omezení by z ní udělalo metodu jinou. V žádném případě to neznamena, že by její výsledky byly vždy stejné. Na nastavení parametrů kolony a výpočtu „chemie“ je minimálně stejně citlivá jako ostatní metody. A to hlavně z toho důvodu, že všechny vznikly jejím specifickým omezením.

Největší nevýhodou této metody oproti ostatním je její časová náročnost. Samotné výpočty transportu prostého míchání a všech kontrolních výpočtů v modelu zaberou jen zlomek času celkového výpočtu „chemie“. V tab. 5-1 uvádíme odhady minimálních dob trvání této metody, pro různé poměry časového kroku a počtu buněk. Jak je poznamenáno v kapitole 4.3, nastavení počtu kroku menšího než sto bylo používáno pouze pro kontrolní výpočty. Pro porovnání uvádíme i odhady poměrů, které použity nebyly.

počet buněk	délka kroku [s]	minimální doba jednoho spuštění programu React [s]	průměrná doba jednoho spuštění programu React [s]	celkový čas [h]
10	600	2,5	3,0	0:10
30	200	4,5	6,7	1:10
50	120	7	9,2	2:40
100	60	14	19,1	11:10

tab. 5-1: V tabulce jsou uvedeny doby trvání výpočtů pro jednotlivá nastavení počtu buněk a časových kroků. Ve třetím sloupci je doba jednoho spuštění programu React pro příslušný počet buněk (počet buněk se rovná počtu výpočtů). Ve čtvrtém sloupci je skutečná průměrná doba získaná dopočítáním podle doby celkového výpočtu.

5.6 *Kombinovaná metoda*

Ve své podstatě nejde o metodu jako takovou. Ale spíše o metodiku práce se samotným modelovacím programem. Tento program by neměl a svým způsobem ani nemůže řádně sloužit pouze jako výpočetní program, do kterého se bez rozmyslu zadají hodnoty, načež se čeká, jaké výsledky nabídne. Stejně tak nemůže samostatně sloužit ani program React, který je také modelovacím, nikoli pouze výpočetním programem. Analogicky, jako jsme pracovali s programem React, je potřeba postupovat i se samotným modelem transportu.

Nejdůležitějším prvkem celého modelovacího procesu je právě práce s tímto geochemickým programem. Samotný mechanismus transportu, byť rozšířeného o různé látkové výměny nebo komory či baňky, je neporovnatelně jednodušší, než výpočet termodynamické rovnováhy. Chybným nastavením koncentrace u transportu způsobíme chybný výstup. Když z výsledků transportu zjistíme, že byl chybný vstup, opravíme ho a program spustíme znovu. Stejně tak je potřeba pracovat i s chybami zjištěnými při výpočtu „chemie“. Rozdíl je pouze v tom, že opravit chybu v nastavení programu React může být mnohem složitější. K jejímu snadnějšímu nalezení slouží několik dalších výstupů. Jedním z nich je právě soubor, do kterého se zapisuje, na kterém místě a ve kterém čase nedokázal program spočítat rovnováhu. To může být například způsobeno přesycením roztoku v konkrétním místě určitou složkou. Následně je možné, při dalším spuštění stejného výpočtu, nechat ukládat vstupní soubory do programu React, v kombinaci se souborem s výpisem chyb najít příslušný vstup a zkusit ho modelovat samostatně. Zde už záleží na zkušenostech uživatele, jestli dokáže chybu nastavení nalézt a také na druhu chyby, jestli je možné ji jednoduše opravit nastavením jiných parametrů. Jestliže dochází k této chybě uvnitř kolony, je potřeba použít nové nastavení pro celý model. Dalším spuštěním modelu s novým nastavením se pak ověří, jestli touto opravou nevznikla chyba nová. Takovýmto postupem pak vlastně provádíme kalibraci modelu pomocí údajů o termodynamické rovnováze daného systému.

Je-li chybných výpočtů velké množství, mělo by to uživatele vést k překontrolování původního nastavení, či složení jednotlivých roztoků. Neboť takový model je zřejmě chybný.

Na druhou stranu, když se po provedení velkého množství výpočtů (může jich být i přes půl milionu) objeví chyb pouze několik, nemusí to vždy vést k opětnému nastavování parametrů modelu. V tom případě je potřeba zjistit, zda nespočtení rovnováhy nemá výrazný vliv na další průběh výpočtu.

Na závěr kapitoly o metodách práce s modelem bych ještě chtěl nastínit směr dalšího možného postupu při hledání nových metod. Jednou z možností je zlepšení práce se vstupními roztoky. Zadávání vstupů do současného modelu vychází ze vstupů původních a je poměrně těžkopádné. Vstupním souborem je tabulka hodnot vygenerovaných programem PhreeqC, která je potřeba upravovat, chce-li uživatel zadat do programu pozměněné hodnoty koncentrací jednotlivých složek. V současné době je testována pozměněná verze programu, která dokáže zpracovat výstupní soubory programu React a podle nich si sama nastaví počáteční koncentrace jednotlivých roztoků. Pro samotnou práci s modelem je to velké zjednodušení. Ve stávající verzi je nejprve potřeba zrovnovážit příslušné roztoky, čímž se otestuje jejich správné nastavení. Objeví-li se nepřesnosti v zadání vstupních koncentrací, je potřeba opravit vstupní soubor. S novým přístupem ale stačí spočítat rovnovážné složení jednotlivých roztoků, uložit výstupy pod správným jménem, a program už je sám zpracuje. Výhodou je nejen pohodlnost, ale i skutečnost, že změny provedené při vlastním nastavování příslušného roztoku se automaticky projeví v samotném nastavení.

Jak již bylo řečeno, tato metoda není plně funkční, neboť její návrh vznikl v době před získáním nové verze programu React a tedy před změnou komunikace mezi jednotlivými programy. Výhody této metody se ale plně projevují až v případě, že počáteční roztoky nejsou zadány tak dobře, aby jejich složení bylo programem React shledáno jako rovnovážné. Tedy v případě, kdy se jejich složení při počítání rovnováhy musí měnit. Pro roztoky v námi modelované koloně toto neplatí, proto není tato metoda v současné době nezbytně potřebná.

6 Výsledky

V této kapitole podrobně rozebereme vliv spouštění jednotlivých metod a jejich variant na výsledek. Navrhujeme nejvhodnější způsob výpočtu, který bude záviset na časové náročnosti jednotlivých nastavení a na vzájemné odchylce výstupních koncentrací. U jednotlivých porovnání budou často přidány i výsledky měření z kolonového experimentu. Avšak pouze pro vytvoření lepší představy o jednotlivých grafech. Jak již bylo na několika místech v textu zmíněno, cílem této práce nebylo vytvoření modelu, který se co nejvíce přiblíží naměřeným hodnotám. Jejím hlavním výsledkem by měl být model, který bude v rámci možností co nejlépe napodobovat skutečnou situaci. Kalibrace jednotlivých parametrů má být až dalším krokem při jeho vývoji. Přesto v závěru této kapitoly na několika příkladech nastavení předvedeme, že správnou kalibrací je možné se ke skutečným výsledkům velmi přiblížit. Vliv úprav samotného programu byl probrán v kapitole 2.4 Úpravy transportu, proto se při jednotlivých porovnáních omezíme pouze na výpočty provedené v jeho nové verzi. Nevynecháme ale srovnání s původní metodou prostého míchání, která je základem všech metod.

Většinu porovnání provedeme na druhé části experimentu, neboť zde dochází ke srážení, což má na výsledek počítání rovnováhy největší vliv. Rozdíly mezi jednotlivými metodami zde tudíž budou nejzřetelnější.

6.1 Srovnání vlivu koeficientů citlivosti na výsledky výpočtu

Nejprve jsme srovnávali vliv koeficientů citlivosti na obě varianty metody čela kontaminace. Obě varianty jsme spouštěli s různými hodnotami koeficientu citlivosti a následně porovnávali jejich výsledky z hlediska časové náročnosti a přesnosti. Výsledky každého výpočtu jsme porovnávali s hodnotami získanými spuštěním modelu s metodou „chemie vždy“ (5.5 Metoda „chemie vždy“). Přesnost jsme vyjadřovali pomocí několika statistických výpočtů, které uvádíme v následující tabulce. K snadnému porovnání jsme využili výpočet „chemie“ ve výstupní baňce pokaždé ve stejných časech. Srovnání tedy provádíme na dvou množinách bodů. Jestliže program React v některém čase v libovolné

variantě nedokázal spočítat rovnováhu, neporovnávali jsme v příslušném čase ani ostatní varianty výpočtu (vynechání pouze pěti časů).

Pro porovnávání budou mít všechny tabulky stejný formát. Proto si nejprve nastíníme, co jednotlivé řádky znamenají. V prvním řádku jsou hodnoty korelačních koeficientů. Ty vyjadřují vzájemný vztah mezi oběma množinami. Korelační koeficient může nabývat hodnot od -1 (nepřímá lineární závislost) do 1 (přímá lineární závislost). Ve druhém můžeme nalézt výsledky F-testu, což je dvoustranná pravděpodobnost, že rozptyly v obou množinách nejsou výrazně odlišné. Jestliže je výsledek tohoto testu výrazně nižší než jedna, můžeme předpokládat, že množiny bodů nejsou podobné. Ani výsledek rovný jedné ale nemusí znamenat jejich podobnost. Z toho důvodu jsme do porovnání zahrnuli ještě třetí a hlavně čtvrtý řádek tabulky, kde nalezneme maximální absolutní odchylku a průměr absolutních hodnot odchylek. Při porovnávání jsme vycházeli z předpokladu, že existuje-li vysoká lineární závislost mezi křivkami (koeficient korelace blízky jedné), mají-li křivky podobné rozložení rozptylů (výsledek F-testu blízky jedné), pak čím je nižší průměr absolutních hodnot odchylek, tím podobnější si křivky jsou. Vše jsme samozřejmě porovnávali na grafech. Spočtené hodnoty jednotlivých porovnání byly brány pouze jako ukazatele přesnosti. Poslední řádek obsahuje orientační doby výpočtu s použitím příslušných metod.

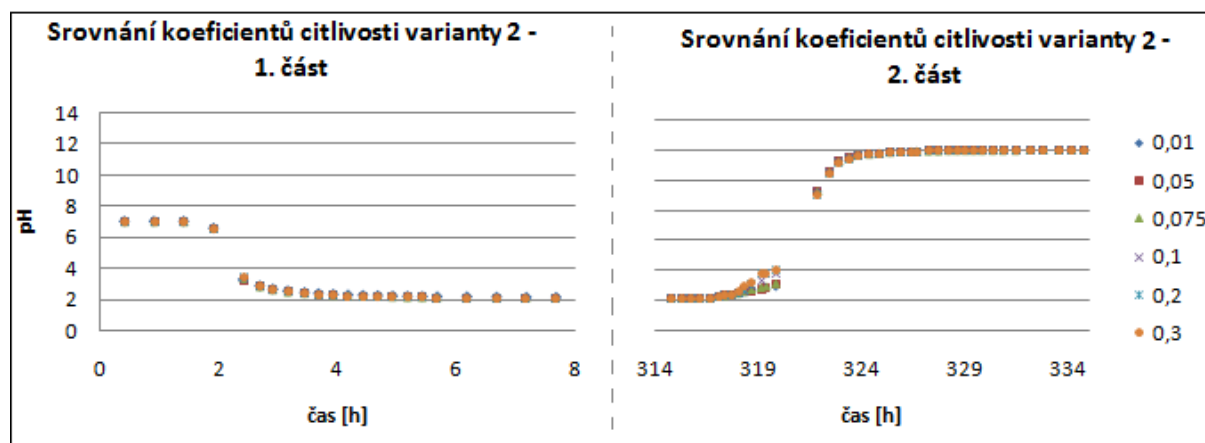
Srovnání jsme provedli na výsledcích výpočtu pH nejprve na celém intervalu (tab. 6-1, tab. 6-2) a poté na intervalu s největšími odchylkami, abychom získali co nejvíc informací. V prvním případě jsme pouze potvrdili vysokou míru shody jednotlivých přístupů, neboť korelační koeficient byl vždy větší než 0,99 a výsledek F-testu klesl pod úroveň 0,95 pouze u vyšších koeficientů citlivosti než 0,1 u varianty 2. Což podle průměrné hodnoty odchylky odpovídá více než dvěma procentům odlišení se od srovnávané metody „chemie vždy“.

Čelo kontaminace - varianta 1					
k - koeficient citlivosti	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
koeficient korelace	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9998
F-test	0,9989	0,9966	0,9937	0,9881	0,9733
maximální odchylka [%]	1,0753	4,2250	6,9469	10,9032	20,9536
průměrná odchylka [%]	0,0303	0,1710	0,2378	0,3945	0,7743
čas [min]	18	13	10	8	5

tab. 6-1: Porovnání výsledků výpočtu pH s různými koeficienty citlivosti varianty 1 metody čela kontaminace. Srovnání bylo provedeno na celém časovém intervalu. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1.

Čelo kontaminace - varianta 2						
K - koeficient citlivosti	0,01	0,05	0,075	0,1	0,2	0,3
koeficient korelace	1,0000	1,0000	1,0000	0,9993	0,9989	0,9988
F-test	1,0000	0,9960	0,9885	0,9540	0,9337	0,9231
maximální odchylka [%]	0,1198	3,9567	7,3085	34,8134	38,6332	38,9321
průměrná odchylka [%]	0,0043	0,1330	0,3758	1,5811	2,0854	2,4338
čas [min]	69	47	33	25	5	4

tab. 6-2: Porovnání výsledků výpočtu pH s různými koeficienty citlivosti varianty 2 metody čela kontaminace. Srovnání bylo provedeno na celém časovém intervalu. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1.



graf 6-1: Závislost pH na čase pro jednotlivé koeficienty citlivost K metody čela kontaminace varianty 2. Názvy množin bodů odpovídají hodnotám jednotlivých koeficientů. Množiny bodů se téměř neliší. Graf je spojením začátku a konce kolonového experimentu.

Jak je vidět, na takto dlouhém úseku grafu jsou odchylky jen těžko pozorovatelné (graf 6-1). Obdobné srovnání jsme tedy provedli na užším časovém intervalu (317 h – 320 h) (tab. 6-3, tab. 6-4). Ten odpovídal oblasti s největšími rozdíly výstupů jednotlivých metod, která je patrná například v pravé části grafu 6-1. Výsledky výpočtů z tabulky odpovídají rozdílům množin bodů na takto zkráceném intervalu. Zde už jsou odlišnosti jednotlivých výpočtů zřetelnější. Ale s přihlédnutím k tomu, že jde pouze o krátký úsek výpočtu a že není k dispozici porovnání s naměřenými výsledky, lze jen obtížně posoudit, jaká přesnost je už dostačující. Důležitým ukazatelem je také porovnání časové náročnosti jednotlivých výpočtů. Z tab. 6-3 a tab. 6-4 je možné vypočítat, že výpočty pomocí varianty 1 dosahují srovnatelných přesností v mnohem kratším čase.

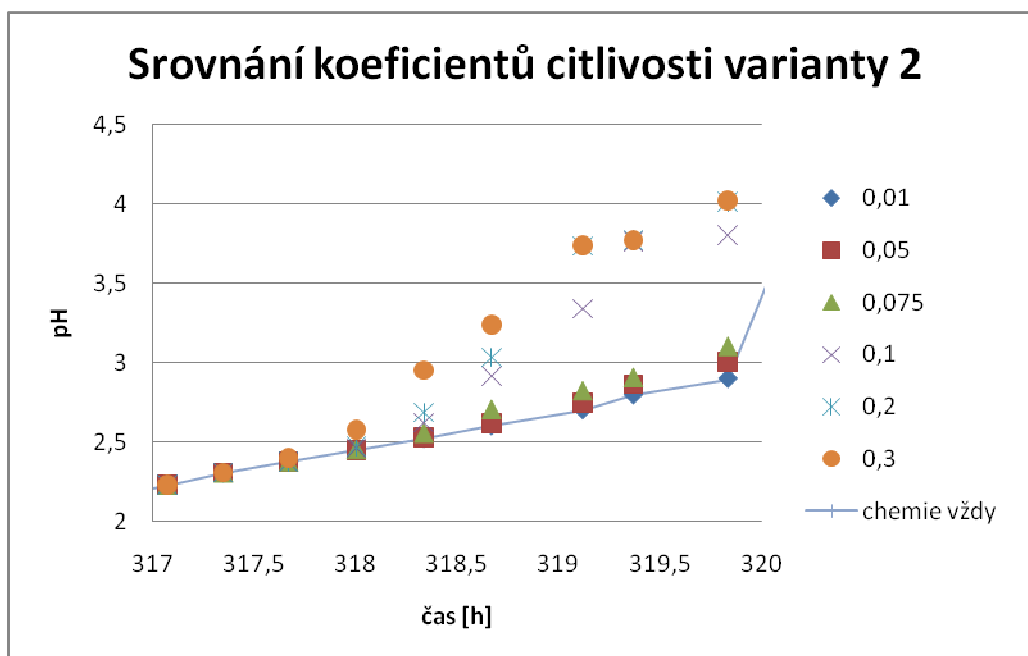
Pro předvedení způsobu porovnávání podrobněji rozebereme dvě možnosti výpočtu. Z první varianty se zaměříme na hodnoty pro $k = 0,03$ a z varianty druhé pro $K = 0,075$. Hodnoty korelačních koeficientů jsou blízké jedné u obou variant, výsledky F-testu hovoří pro variantu 1 a velikost průměru z absolutních hodnot odchylek má v tomto případě také nižší varianta 1. Přičemž dobu výpočtu má třikrát kratší. Z dvojice těchto možností pro nalezení čela kontaminace je vhodnější varianta 1 pro $k = 0,03$.

Čelo kontaminace - varianta 1					
k - koeficient citlivosti	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
koeficient korelace	1,0000	0,9999	0,9999	0,9997	0,9987
F-test	0,9979	0,9976	0,9888	0,9736	0,9256
maximální odchylka [%]	1,0753	4,2250	6,9469	10,9032	20,9536
průměrná odchylka [%]	0,2123	1,2300	1,7073	2,8277	5,5170
čas [min]	18	13	10	8	5

tab. 6-3: Porovnání výsledků výpočtu pH s různými koeficienty citlivosti varianty 1 metody čela kontaminace. Srovnání bylo provedeno na vybraném časovém intervalu (317 h – 320 h) s největšími odchylkami od metody „chemie vždy“. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1.

Čelo kontaminace - varianta 2						
K - koeficient citlivosti	0,01	0,05	0,075	0,1	0,2	0,3
koeficient korelace	1,0000	1,0000	0,9999	0,9953	0,9928	0,9939
F-test	1,0000	0,9914	0,9797	0,8922	0,8301	0,7974
maximální odchylka [%]	0,1198	3,9567	7,3085	34,8134	38,6332	38,9321
průměrná odchylka [%]	0,0304	0,9594	2,2519	10,7365	13,9297	16,3732
čas [min]	69	47	33	25	5	4

tab. 6-4: Porovnání výsledků výpočtu pH s různými koeficienty citlivosti varianty 2 metody čela kontaminace. Srovnání bylo provedeno na vybraném časovém intervalu (317 h – 320 h) s největšími odchylkami od metody „chemie vždy“. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1. Tabulce odpovídá graf 6-2.



graf 6-2: Závislost pH na čase pro jednotlivé koeficienty citlivosti K metody čela kontaminace varianty 2. Srovnání bylo provedeno na vybraném časovém intervalu s největšími odchylkami od metody „chemie vždy“. Její body jsou v grafu spojeny pro lepší přehlednost.

6.2 Provedené výpočty

Všechny srovnávací výpočty byly provedeny s nastavením parametrů kolony na původní hodnoty. Jedinou výjimkou bylo pozměnění výpočtu délky kroku a počtu buněk na hodnoty vhodné pro porovnání (kapitola 2.4.1 Nastavení parametrů kolony). Nejprve byla zvolena rychlejší varianta (30 buněk, časový krok 200 s) pro hrubé porovnání. Podle výsledků těchto srovnání bylo provedeno několik časově náročnějších výpočtů (100 buněk, časový krok 60 s), jejichž výsledky jsme opět porovnávali. Hodnoty poločasů výměny mezi komorami a buňkami i mezi jednotlivými buňkami byly nastaveny na 1 h ve všech případech bez výjimky. Při výpočtu chemické rovnováhy byla použita množina minerálů odhadnutá v kapitole 3.2 Hledání množiny minerálů.

V následující tab. 6-5 je uvedeno označení jednotlivých výpočtů. Porovnáváme zde převážně výsledky různých nastavení a variant hledání čela kontaminace. U všech metod byla počítána rovnováha ve výstupní baňce.

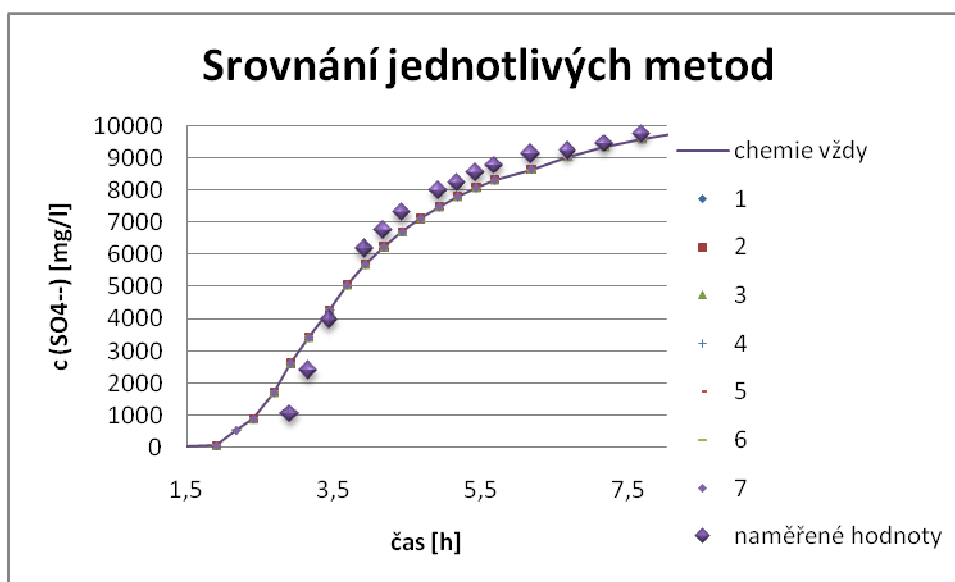
Označení	Název a varianta metody	doba výpočtu [min]
1	prosté míchání	1
2	prosté míchání + rovnováha v obou komorách	9
3	čelo kontaminace, varianta 2, $K = 0,3$	4
4	čelo kontaminace, varianta 2, $K = 0,01$	69
5	čelo kontaminace, varianta 1, $k = 0,1$	5
6	čelo kontaminace, varianta 1, $k = 0,1$ + rovnováha v obou komorách	12
7	čelo kontaminace, varianta 1, $k = 0,01$	18

tab. 6-5: V tabulce je označení jednotlivých metod, jaké bude použito v následujících grafech. V posledním sloupci jsou orientační doby výpočtu jednotlivých metod.

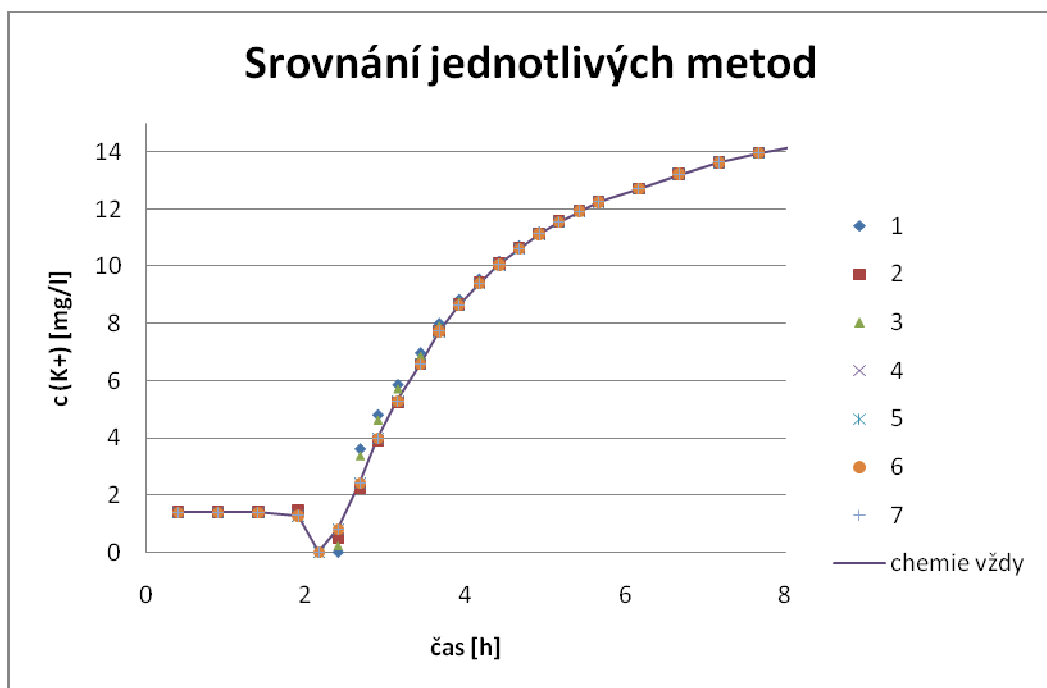
6.2.1 Výpočty bez výrazných odchylek

Vzhledem k tomu, že v některých úsecích výpočtu nedochází ke srážení, nebo je spočtené množství vysrážených minerálů příliš malé, aby ovlivnilo výsledný graf, nebudeme se těmito úseky příliš zabývat. Tato situace nastává hlavně v první části experimentu.

Představíme si ji krátce na spočítaných koncentracích síranů (graf 6-3), které jsou vzhledem ke svému množství odchýleny pouze neznatelně, a také na koncentraci draslíku (graf 6-4, tab. 6-6) a pH (graf 6-5, tab. 6-7), kde jsou malé změny patrné. V případě draslíku a pH dochází k odchýlení pouze metod 1, 2 a 3, kde je rovnováha počítána jen zřídka. A i v těchto případech dochází ke srovnání výsledků s ostatními metodami během dvou hodin. Výsledky výpočtů ostatních metod jsou srovnatelné, což dokládají i tabulky. Ty mají naprosto stejný charakter, jako v případě srovnávání variant čela kontaminace v úvodu této kapitoly. Množiny porovnávaných bodů jsou omezeny na první část experimentu, což plně koresponduje s časovou osou příslušných grafů (graf 6-3, graf 6-4).



graf 6-3: Závislost koncentrace síranových iontů na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Graf této metody je pro přehlednost vykreslena jako křivka. Množiny bodů se prakticky neliší. Popis množin bodů v grafu obsahuje tab. 6-5.

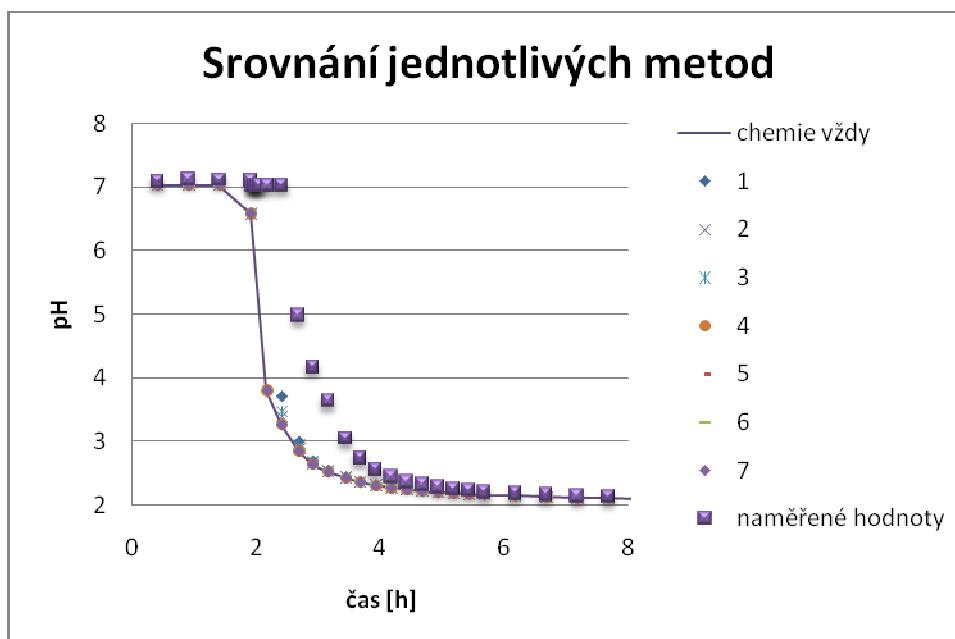


graf 6-4 : Závislost koncentrace draselných iontů na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Tato metoda je pro přehlednost vykreslena jako křivka. Pro lepší představu jsou přidány i výsledky měření. Popis množin bodů v grafu obsahuje [tab. 6-5](#).

Porovnání metod podle množství draselných iontů							
metoda	1	2	3	4	5	6	7
koeficient korelace	0,9973	0,9999	0,9984	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
F-test	0,9661	0,9704	0,9689	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
maximální odchylka [%]	98,9762	40,6975	72,4489	0,0012	0,0416	0,0416	0,0355
průměrná odchylka [%]	8,7517	2,8283	6,2355	0,0001	0,0027	0,0027	0,0023
čas [min]	1	13	5	69	5	13	18

tab. 6-6: Porovnání výsledků výpočtu koncentrací draselných iontů pomocí různých metod.

Srovnání bylo provedeno na vybrané množině spočtených hodnot na začátku kolonového experimentu. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly [6.1](#).



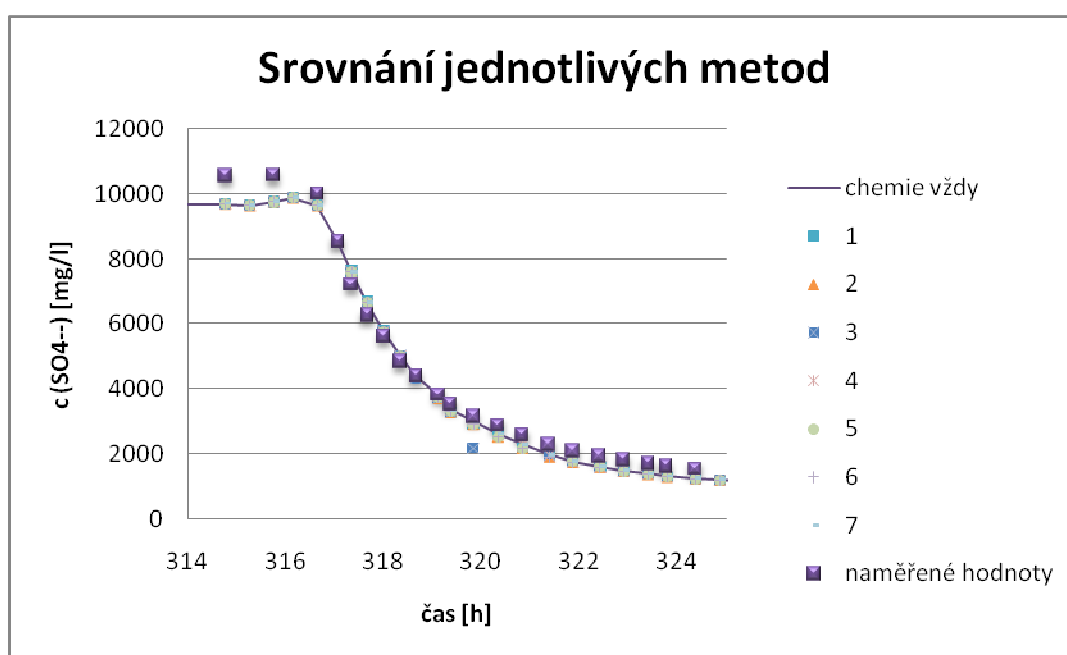
graf 6-5: Závislost pH na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Tato metoda je pro přehlednost vykreslena jako křivka. Pro lepší představu jsou přidány i výsledky měření. Popis množin bodů v grafu obsahuje [tab. 6-5](#).

Porovnání metod podle hodnot pH							
metoda	1	2	3	4	5	6	7
koeficient korelace	0,9986	0,9999	0,9997	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
F-test	0,9977	0,9980	0,9998	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
maximální odchylka [%]	13,6318	3,7165	6,4185	0,0002	0,0041	0,0041	0,0035
průměrná odchylka [%]	0,9828	0,2802	0,4989	0,0000	0,0011	0,0011	0,0009
čas [min]	1	13	5	69	5	13	18

tab. 6-7: Porovnání výsledků výpočtu pH pomocí různých metod (popsány v úvodu kapitoly). Srovnání bylo provedeno na vybrané množině spočtených hodnot na začátku kolonového experimentu. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly [6.1](#).

6.2.2 Druhá část experimentu

Další srovnávání budeme provádět na druhé části experimentu, ve které dochází k míchání velmi rozdílných druhů roztoků. Rozdíl jejich pH činí 10 a koncentrace síranů je v kyselém roztoku desetinásobná oproti zásaditému, což mohou být důvody pro chemické reakce, v jejichž důsledku dochází ke srážení a tím i k pozorovatelné změně vlastností. Na rozdíl od první části experimentu jsou tyto změny patrné i na koncentraci síranových iontů. graf 6-6 opět doprovází tab. 6-8 se statistickým vyhodnocením příslušných dat. Z obou je možné vypožorovat, že shoda všech metod je opět velmi výrazná. Jediný bod, který se výrazněji odchyluje, patří k metodě 3, což je druhá varianta metody čela kontaminace s vyšším koeficientem. Zde je přikládána pro srovnání s metodou využívající variantu 1, neboť obě jsou přibližně stejně časově náročné. To opět ukazuje, že z hlediska přesnosti s použitím časově stejně dlouhého výpočtu je varianta 1 vhodnější. Metody 4, 5, 6 a 7 jsou kvůli své velké shodě z tohoto pohledu obtížně srovnatelné.



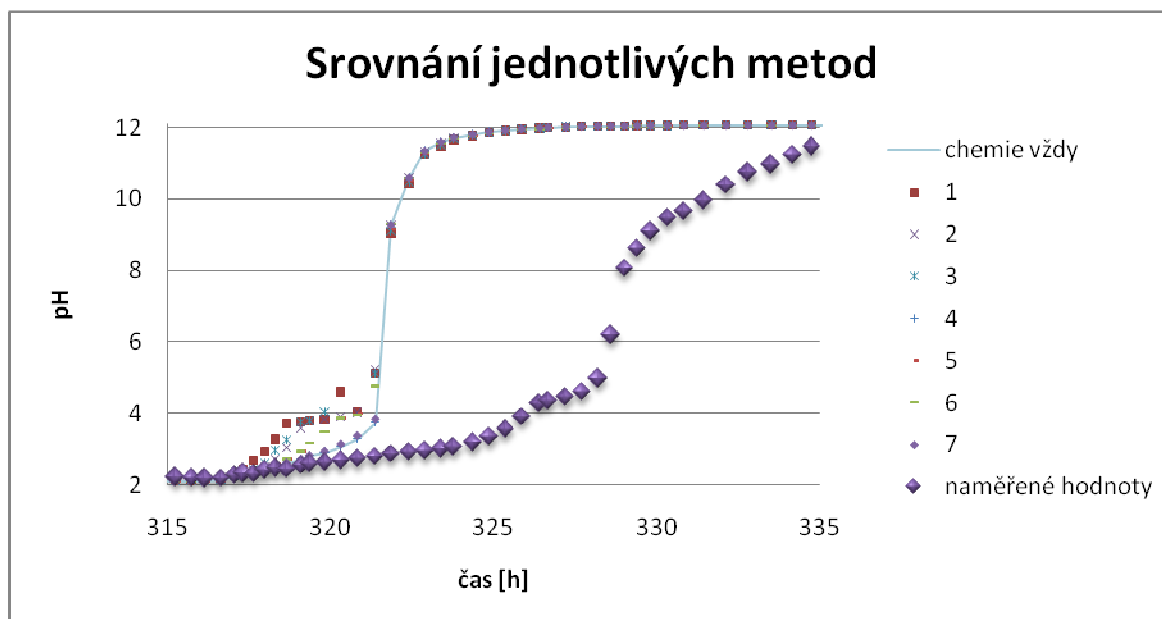
graf 6-6: Závislost koncentrace síranových iontů na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Tato metoda je pro přehlednost vykreslena jako křivka. Pro lepší představu jsou přidány i výsledky měření. Popis množin bodů v grafu obsahuje tab. 6-5.

Porovnání metod podle koncentrace síranových iontů							
metoda	1	2	3	4	5	6	7
koeficient korelace	0,9995	0,9997	0,9826	1,0000	0,9997	0,9998	1,0000
F-test	0,9792	0,9909	0,9143	0,9994	0,9953	0,9932	0,9989
maximální odchylka [%]	2,7029	2,6130	27,0707	0,2447	2,6128	2,6113	0,6226
průměrná odchylka [%]	1,6087	0,8966	4,4595	0,0728	0,9229	0,7818	0,2058
čas [min]	1	13	5	69	5	13	18

tab. 6-8: Porovnání výsledků výpočtu koncentrací síranových iontů pomocí různých metod.

Srovnání bylo provedeno na vybrané množině spočtených hodnot na konci kolonového experimentu. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1.

Pro další srovnání tedy použijeme hodnoty pH vypočtené jednotlivými metodami v druhé části experimentu. Již na první pohled jsou jejich rozdíly z následujícího grafu 6-7 jasně patrné. Vzhledem k nepřehlednosti grafů s vykreslenými hodnotami výpočtů všech metod, vybereme několik vhodných příkladů, které rozebereme samostatně.

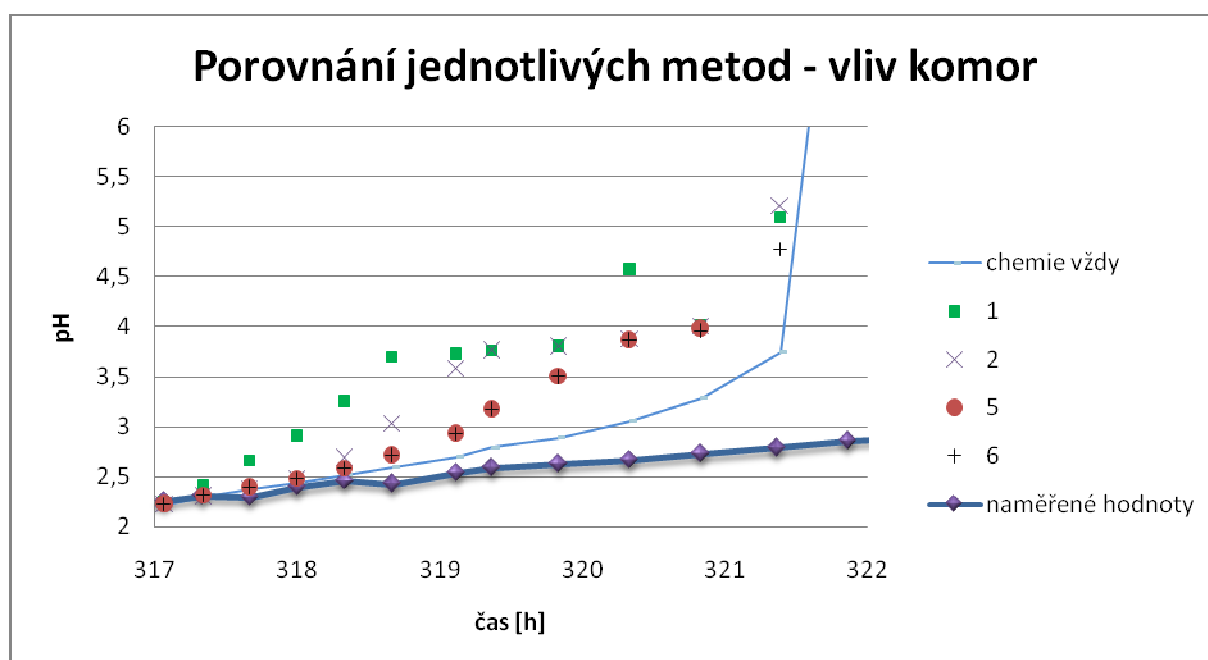


graf 6-7: Závislost pH na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Tato metoda je pro přehlednost vykreslena jako křivka. Pro lepší představu jsou přidány i výsledky měření. K jediným výraznějším rozdílům mezi metodami dochází v čase mezi 317. a 322. hodinou. Popis množin bodů v grafu obsahuje tab. 6-5.

6.2.3 Vliv rovnováhy v komorách

Na následujícím grafu 6-8 porovnáme vliv nastavení výpočtu termodynamické rovnováhy ve vstupní a výstupní komoře. Srovnání provedeme vždy na dvojici metod. První z dvojic jsou metody 1 a 2. U první z nich byla počítána rovnováha pouze ve výstupní baňce, kdežto u druhé byla spočtena i v obou komorách. Jak je z grafu patrné, došlo v tomto případě k viditelnému odchýlení pH. Směrem k naměřeným hodnotám se přiblížil výpočet s doplněnými komorami, ale trval několikanásobně déle, než výpočet bez zahrnutí výpočtu rovnováhy v komorách.

Dalšími porovnávanými metodami na příslušném grafu je dvojice 5 a 6. Z grafu to není dobře pozorovatelné, ale obě metody se od sebe prakticky neliší. Výpočet s komorami v tomto případě trval téměř třikrát déle, z čehož můžeme usoudit, že jeho zahrnutí do metody s nižším koeficientem k není výhodné.

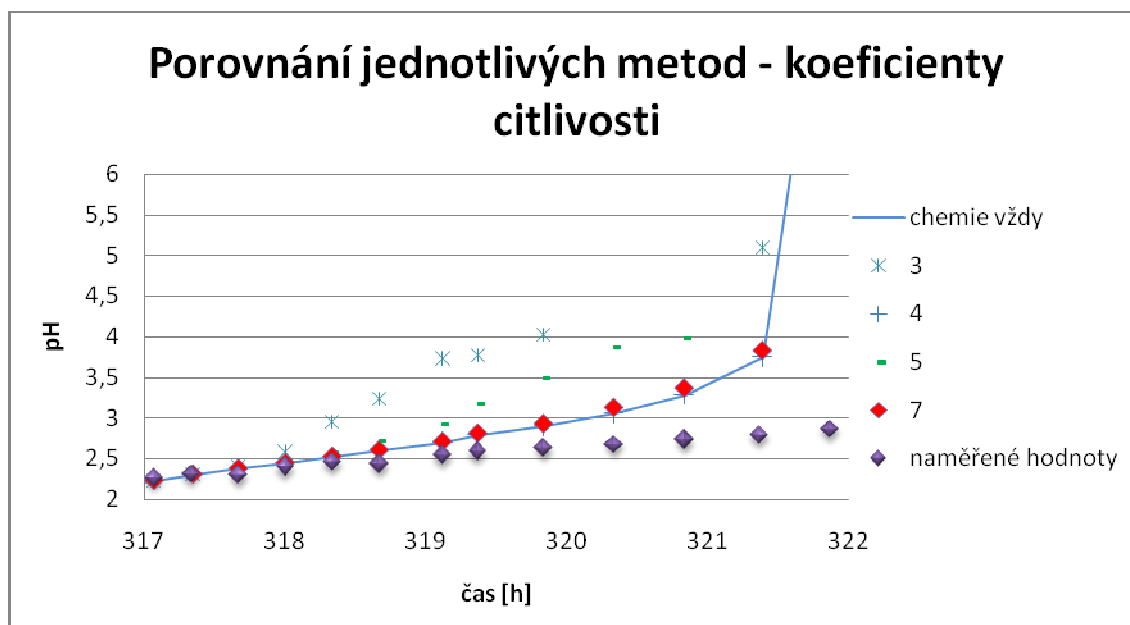


graf 6-8: Závislost pH na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Tato metoda je pro přehlednost vykreslena jako křivka. Pro lepší představu jsou přidány i výsledky měření. Graf je výřezem z grafu 6-7 v oblasti s největšími odchylkami od metody „chemie vždy“. Popis množin bodů v grafu obsahuje tab. 6-5.

6.2.4 Přínos metody čela kontaminace

Mnohem důležitější skutečnost vyplývá ze srovnání jednotlivých variant hledání čela kontaminace pro různé koeficienty. Opět v jednom grafu 6-9 a tab. 6-9 porovnáme dvě dvojice metod. Nejprve se zaměříme na vliv koeficientu citlivosti k . Pro lepší přehlednost jsou body metody „chemie vždy“ spojeny křivkou. Kde pro jednotlivé metody chybí body, nedokázal program React spočítat rovnováhu roztoku. Jde vždy o metody s poměrně řídkým počítáním rovnováhy. Křivky 3 a 5 jsou výsledky výpočtu metod s vyšším koeficientem. To znamená, že situace v buňce byla označena za čelo kontaminace v méně případech. Je zřetelně vidět, že v jejich případě došlo k většímu odchýlení od naměřených hodnot. Křivky 4 a 7 jsou výsledky variant hledání čela kontaminace 1 a 2 pro nízký koeficient k . V grafu tyto dvě množiny téměř splývají, můžeme tedy říci, že z hlediska přesnosti výpočtu mezi nimi není velký rozdíl. Z tabulky vyplývá, že přesněji počítala metoda 4. Podstatný je ale rozdíl v časové náročnosti obou variant. Pro daný koeficient trval výpočet pomocí varianty 2 několikanásobně déle, což upřednostňuje variantu 1.

Nejdůležitější informací, kterou můžeme z tohoto grafu a tabulky vyčíst, je podobnost výsledků jednotlivých variant čela kontaminace s hodnotami spočtenými metodou „chemie vždy“. Jejím výstupem jsou samozřejmě opět body, avšak pro lepší přehlednost jsou hodnoty pH spočtené touto metodou vyjádřeny křivkou. Z grafu je patrné, že obě varianty odpovídají velmi slušně. Což hlavně u varianty 1 znamená možnost dalšího výrazného zrychlení výpočtu s minimálním zanedbáním chemických dějů, které vyplývají z nastavení programu React.



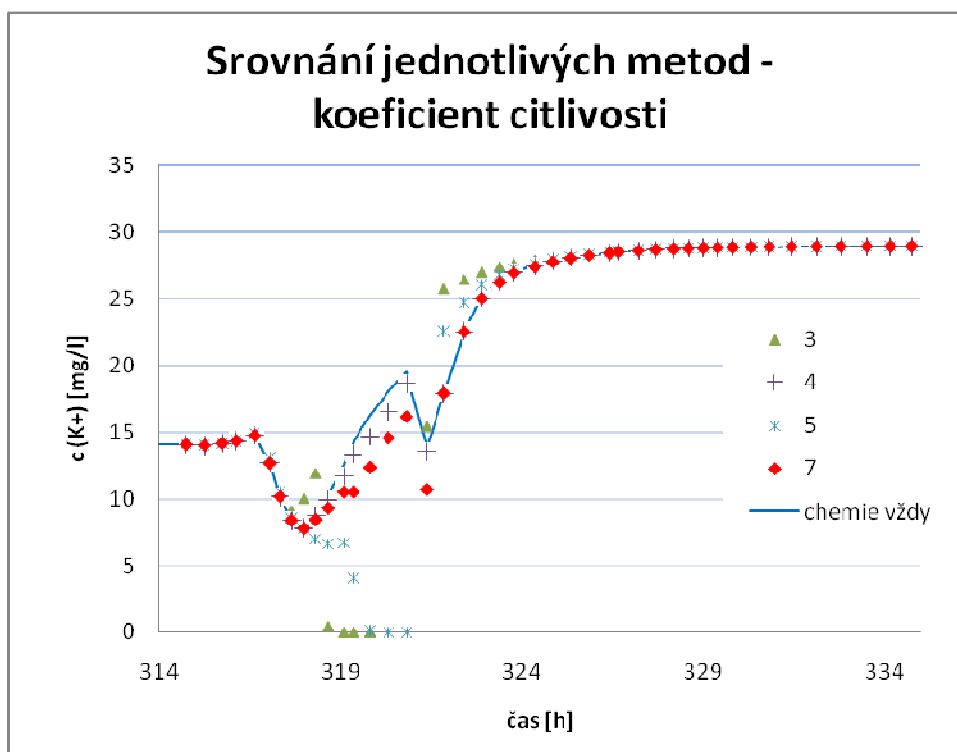
graf 6-9: Závislost pH na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Tato metoda je pro přehlednost vykreslena jako křivka. Graf je opět výřezem z grafu 6-7 v oblasti s největšími odchylkami od metody „chemie vždy“. Popis množin bodů v grafu obsahuje tab. 6-5.

Porovnání metod podle hodnot pH				
metoda	3	4	5	7
koeficient korelace	0,9932	1,0000	0,9982	1,0000
F-test	0,7716	0,9999	0,9177	0,9982
maximální odchylka [%]	38,9321	0,1198	20,9536	1,0753
průměrná odchylka [%]	20,2547	0,0372	6,7212	0,2620
čas [min]	5	69	5	18

tab. 6-9: Porovnání výsledků výpočtu pH pomocí různých metod. Srovnání bylo provedeno na vybraném časovém intervalu s největšími odchylkami od metody „chemie vždy“. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1.

Podobné srovnání jako pro pH jsme provedli i pro draslík. Z tohoto grafu 6-10 už je zřetelný rozdíl mezi body variant 1 a 2 (metody po řadě 7 a 4), přičemž blíže k výsledkům metody „chemie vždy“ má časově náročnější z nich. Ale vzhledem k tomu, že u draslíku nemáme žádné naměřené hodnoty, nedá se odhadnout, která z metod je skutečným

hodnotám blíže. Navíc ani zde nejsou odchylky nikterak velké (tab. 6-10), což vzhledem k výrazně menší časové náročnosti varianty 1 opět hovoří pro ni.



graf 6-10 : Závislost koncentrace draselných iontů na čase. Porovnání výsledků výpočtů pomocí jednotlivých metod s metodou „chemie vždy“. Na grafu jsou vykresleny hodnoty v čase s největšími odchylkami od metody „chemie vždy“. Popis množin bodů v grafu obsahuje [tab. 6-5](#).

Porovnání metod podle množství draselných iontů				
metoda	3	4	5	7
koeficient korelace	0,6495	0,9960	0,7488	0,9686
F-test	0,0696	0,9988	0,2142	0,9209
maximální odchylka [%]	99,9928	9,2922	99,3193	26,7403
průměrná odchylka [%]	66,9857	4,0165	39,5636	11,5227
čas [min]	5	69	5	18

tab. 6-10 : Porovnání výsledků výpočtu koncentrací draselných iontů pomocí různých metod. Srovnání bylo provedeno na vybrané množině spočtených hodnot na časovém intervalu, ve kterém byly zaznamenány největší odchylky od metody „chemie vždy“. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly [6.1](#).

6.3 Diskuze výsledků

V předchozím textu jsme rozebrali vliv použití jednotlivých metod na vlastnosti výstupního roztoku v určitých časových úsecích. Nyní se získané informace pokusíme shrnout do několika závěrečných bodů. Jedním z hlavních závěrů je, že téměř všechny navrhované metody mají svůj význam. Chceme-li rychlý odhad výsledných koncentrací složek, které se buď srážení neúčastní, nebo jsou v roztoku zastoupeny v takové míře, že srážení nemá na jejich koncentraci výrazný vliv (síranové ionty, [tab. 6-11](#)), pak je ideální zvolit metodu označenou jako číslo 1, tedy prosté míchání s rovnováhou ve výstupní baňce.

Potřebujeme-li lépe odhadnout i výsledné pH, či hodnoty koncentrací iontů, které se mohou účastnit srážení, pak můžeme využít například metodu 5, což je metoda zahrnující výpočet rovnováhy na čele kontaminace. Použijeme-li vyšší citlivostní koeficient, doba výpočtu se nemusí ani výrazně zvýšit. A jak je možné nalézt v [tab. 6-12](#), odchylka od metody veškeré chemie výrazně poklesne.

Pokud se ale potřebujeme přiblížit metodě „chemie vždy“ opravdu výrazně, jako v některých krátkých časových intervalech pro správný odhad množství draslíku ([tab. 6-13](#)), nezbyvá než použít některou z časově náročnějších metod. Tedy buď přímo metodu „chemie vždy“, nebo jednu z variant hledání čela kontaminace s nastavením koeficientu citlivosti a to v závislosti na požadované přesnosti přiblížení.

Porovnání metod podle koncentrace síranových iontů							
metoda	1	2	3	4	5	6	7
koeficient korelace	1,0000	1,0000	0,9997	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
F-test	0,9986	0,9982	0,9901	0,9998	0,9994	0,9983	0,9995
maximální odchylka [%]	2,7029	2,6130	27,0707	0,2447	2,6128	2,6113	0,6226
průměrná odchylka [%]	0,2909	0,1286	0,5320	0,0101	0,1122	0,0903	0,0265
čas [min]	1	13	5	69	5	13	18

tab. 6-11: Porovnání výsledků výpočtu koncentrace síranových iontů pomocí různých metod. Srovnání bylo provedeno na celém intervalu. Metody jsou popsány v [tab. 6-5](#). Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly [6.1](#).

Porovnání metod podle hodnot pH							
metoda	1	2	3	4	5	6	7
koeficient korelace	0,9985	0,9992	0,9988	1,0000	0,9998	0,9998	1,0000
F-test	0,8942	0,9472	0,9231	1,0000	0,9733	0,9774	0,9989
maximální odchylka [%]	42,3304	34,8368	38,9321	0,1198	20,9536	20,9520	1,0753
průměrná odchylka [%]	3,3641	1,8070	2,4338	0,0043	0,7743	0,7571	0,0303
čas [min]	1	13	5	69	5	13	18

tab. 6-12: Porovnání výsledků výpočtu pH pomocí různých metod. Srovnání bylo provedeno na celém intervalu. Metody jsou popsány v tab. 6-5. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1.

Porovnání metod podle množství draselných iontů							
metoda	1	2	3	4	5	6	7
koeficient korelace	0,9204	0,9557	0,9437	0,9997	0,9685	0,9703	0,9974
F-test	0,3619	0,5772	0,4685	0,9914	0,6462	0,6977	0,9547
maximální odchylka [%]	138,0844	99,9917	99,9928	9,2922	99,3193	99,3189	26,7403
průměrná odchylka [%]	15,3421	6,1065	9,5695	0,4120	4,4861	4,1354	1,1543
čas [min]	1	13	5	69	5	13	18

tab. 6-13: Porovnání výsledků výpočtu koncentrace draselných iontů pomocí různých metod. Srovnání bylo provedeno na celém intervalu. Metody jsou popsány v tab. 6-5. Jednotlivé řádky jsou blíže vysvětleny v úvodu kapitoly 6.1.

Představené způsoby nastavení, které se ukázaly jako nevýhodné, tedy jsou v našem případě hlavně ty, u kterých bylo dodatečně nastaveno počítání rovnováhy v komorách. Výpočetní doba se protáhla bez výraznějšího vlivu na přesnosti (porovnání metod 5 a 6). Z toho v žádném případě nevyplývá zbytečnost počítání chemické rovnováhy v těchto částech kolony. Ale pouze to, že s použitím metody hledání čela kontaminace dokáže program sám spolehlivě určit, kdy je to výhodné.

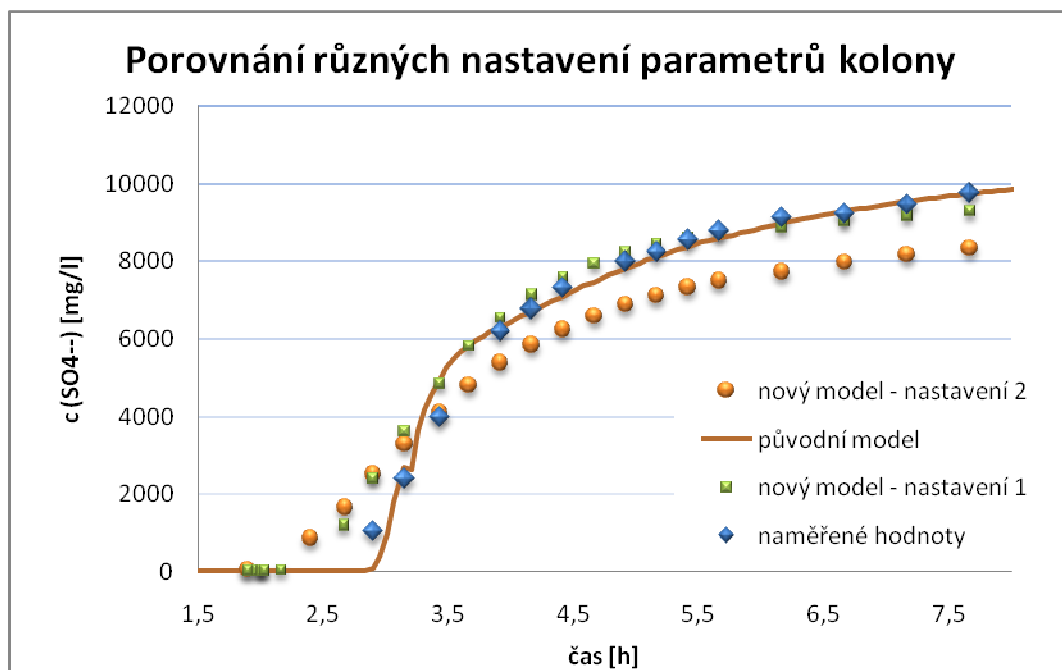
6.4 Náznak kalibrace

V celé práci jsme naměřené hodnoty jednotlivých koncentrací a pH brali pouze orientačně. Několikrát jsme zdůrazňovali, že pro samotné porovnání se skutečnými měřeními bude potřeba model nejprve kalibrovat, což nebylo cílem této práce. Přesto na závěr uvádíme několik možných nastavení těchto doposud neměřených parametrů,

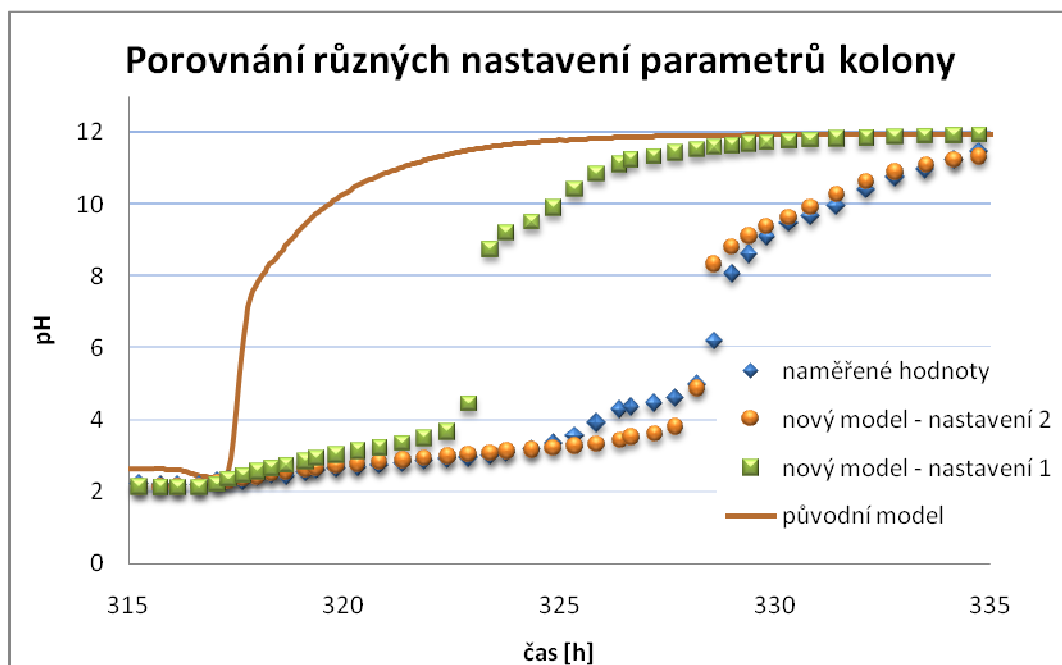
abychom nevzbudili podezření, že se zmiňované kalibraci vyhýbáme z důvodů její nesplnitelnosti. Hodnoty nastavených parametrů byly hledány metodou pokus omyl, proto by následující grafy neměly být brány jako jeden z výstupů této práce, ale pouze jako demonstrace možností modelu. A to hlavně proto, že se zmiňovanou metodou nepodařilo nalézt jednu sadu parametrů pro všechny vlastnosti výstupního roztoku.

Pro srovnání výsledků spočtených s novým nastavením parametrů kolony jsme si vybrali jednak graf 6-11, podle kterého docházelo ke kalibraci původního modelu, a k němu graf 6-12, protože u pH v druhé části experimentu dochází k největším rozdílům při měnění parametrů. Tato dvě nastavení nejsou s velkou pravděpodobností nejlepší možná, neboť parametrů je několik a jejich vlivy na tvary křivek se navzájem ovlivňují. Pro srovnání jsme použili výsledky měření a také hodnoty spočtené pomocí původního modelu, který byl Martinem Vitoušem [2] kalibrován právě podle grafu 6-11. Parametry jednotlivých nastavení jsou obsaženy v tab. 6-14.

Při výraznějším přiblížení se k naměřeným hodnotám pH došlo k velké chybě u koncentrace síranů v první části experimentu. Na druhou stranu k mnohem přesnějšímu výpočtu pH došlo i u nastavení 1, u kterého nebyla odchylka koncentrací síranů příliš velká. Vzhledem k tomu, že u těchto dvou vlastností výstupního roztoku dochází k největším rozdílům, můžeme říci, že podaří-li se naléznout nastavení, pro které budou obě složky dostatečně odpovídat naměřeným hodnotám, je velmi pravděpodobné, že ostatní složky budou odpovídat také. Jak dobře se toto podaří, a bude-li potřeba model dále zlepšovat, ukážou až výsledky zmiňované kalibrace.



graf 6-11: Závislost koncentrace síranových iontů na čase. Porovnání výpočtů s novými hodnotami parametrů kolony s naměřenými hodnotami a s hodnotami spočtenými původním modelem.



graf 6-12: Závislost pH na čase. Porovnání výpočtů s novými hodnotami parametrů kolony s naměřenými hodnotami a s hodnotami spočtenými původním modelem.

	pórovitost			poločasy výměny			
	aktivní	ovlivněná	celková	t_{v2}	t_{v3}	t_{vB}	t_{vK}
původní nastavení	0,110	0,175	0,270	0,8	240,0	-	-
nastavení1	0,120	0,200	0,270	2,2	240,0	1,0	5,0
nastavení2	0,110	0,270	0,270	2,2	40,0	1,0	0,1

tab. 6-14: Tabulka nastavení jednotlivých parametrů modelu odpovídající předchozím grafům (graf 6-11, graf 6-12). Označení sloupců odpovídá jejich označení v okně programu Transport. Pórovitost je tedy porózita, t_{v2} odpovídá poločasu výměn mezi aktivní a první neaktivní oblastí (obr. 2-1) a t_{v3} obdobně mezi první a druhou neaktivní oblastí. Poslední dva poločasy výměn odpovídají po řadě vzorcům (2-9) a (2-10).

7 Směry dalšího vývoje

Závěrem této práce bychom ještě chtěli navrhnout několik směrů, kterými by se měla práce na projektu ubírat v budoucnu.

Dalším logickým krokem je provedení kalibrace modelu. Nejprve je potřeba optimálně nastavit samotné parametry kolony, tedy poločasy vyrovnání a porózity. Pomocí takto získaného modelu se poté bude moc pokračovat v modelování příslušných roztoků, což by mělo vést k úpravám současného nastavení výpočtu chemické rovnováhy. Se získanými zkušenostmi o modelu této kolony by se následně měly namodelovat i další kolonové experimenty a na základě získaných výsledků rozmyslet další úpravy modelu. Nabízí se též možnost porovnat výsledky s GWB Professional, která nabízí možnosti podobné simulace.

Kromě tohoto dlouhodobějšího plánu by bylo vhodné dokončit připravovanou možnost jednoduššího zrovnovážení jednotlivých roztoků před vstupem do kolony. Což sice přímo nepovede k dosažení přesnějších výsledků, ale může to jejich získání příznivě ovlivnit zjednodušením práce s tímto nastavováním.

Dalším důležitým směrem vývoje by mohlo být využití novější verze programu React, která by například měla s profesionální licencí umožnit komunikaci bez použití externích vstupů. Tím by mohlo odpadnout neustálé spouštění okna programu React a celý výpočet by se zrychlil.

Kalibrace parametrů modelu by měla sloužit k získávání informací o kolonovém experimentu a o vlivu parametrů kolony na výsledek výpočtu. Tyto informace mohou být použity k přesnějšímu nastavení modelu proudění v podzemí lokality Stráž pod Ralskem.

Závěr

Hlavním přínosem práce je začlenění možnosti výpočtu termodynamické rovnováhy přímo do vlastního modelu transportu, což po kalibraci modelu umožní srovnání s původními výpočty modelu kolonového experimentu. Navržením několika metod práce s geochemickým programem React, který výpočty rovnováhy zprostředkovával, se podařilo snížit dobu výpočtu z desítek až stovek hodin na desítky minut, přestože míra přesnosti zůstala prakticky zachována.

V průběhu navrhování a porovnávání jednotlivých metod jsme provedli též několik úprav na původním modelu transportu, které přiblížily jeho výpočty naší představě o skutečnosti. V některých případech tyto změny nevedly k přiblížení se naměřeným hodnotám, což ale nemusí být bráno jako neúspěch, neboť jejich skutečný přínos bude možné posoudit až po kalibraci modelu.

V neposlední řadě byla navržena i metodika práce s celým modelem, způsob kalibrace některých parametrů programu React pro správnější výpočet termodynamické rovnováhy a postup pro další zdokonalování jednotlivých metod i samotného modelu.

Použitá literatura

- [1] M. Hokr: Model of flow and solute transport in dual-porosity media, Dizertační práce, Technická univerzita v Liberci, 2003.
- [2] M. Vitouš: Srovnání modelu transportních a chemických procesů v horninovém prostředí s experimentálními daty, bakalářská práce FM TUL, 2007.
- [3] M. Vitouš: Model transportu roztoku s počítáním chemického složení v každém kroku, zpráva pro NTI TUL, 2007.
- [4] P. Jiránek: Numerický model difúze pro model transport látek ve spalovacím motoru, diplomová práce FM TUL, 2003.
- [5] C. M. Bethke: Geochemical Reaction Modeling, Oxford University Press 1996.
- [6] V. Žabka: Modelování směsi vodných roztoků, bakalářská práce FM TUL, 2007.
- [7] V. Žabka: Úprava a testování modelu transportu látek a chemických reakcí v podzemních vodách, ročníkový projekt FM TUL, 2006.
- [8] Geochemist's Workbench, dokumentace k programu.
- [9] http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html
- [10] L. Gombos: Laboratorní testy imobilizace kontaminantů. Etapa II. Dynamické průtočné testy – injektáž „slivu A“. DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž p/R, listoapd 2006

Přílohy

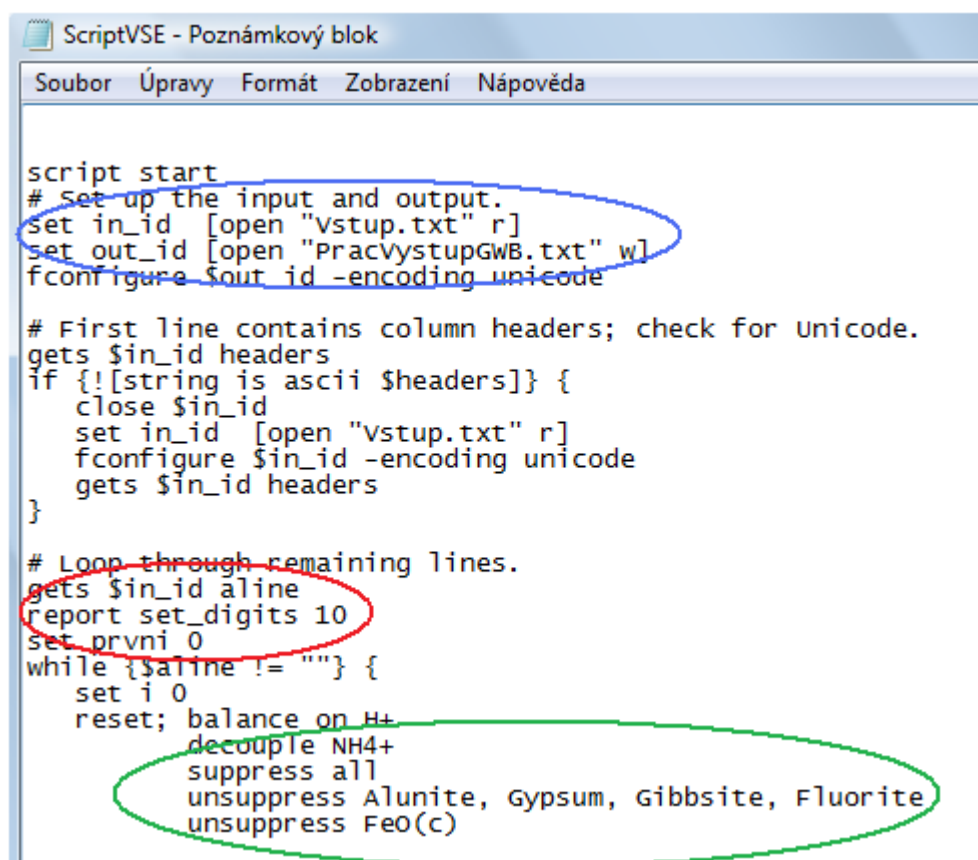
A. Práce s programem Transport

Ovládání upraveného programu Transport vychází z velké části z ovládání původního. Jeho podrobný popis je možné nalézt v práci [2], proto se zde budu soustředit převážně na nastavení přidáných parametrů. Zde bych chtěl poznamenat, že přiložený program Transport je pouze pracovní verzí. Vzhledem k velkému množství různých kombinací nastavení je možné, že některé z nich neposkytnou uživateli reálné hodnoty výsledků, neboť nebylo možné všechna prověřit. A to i přesto, že testovacích výpočtů proběhlo velké množství. Proto doporučujeme spouštět výpočty z přiložených vstupních souborů, nebo používat nastavení popsaná v práci, neboť v těchto případech k problémům nedošlo. Případným chybám v běhu programu by mělo zamezit i dodržení doporučení obsažených v dalším textu.

Veškeré nastavení parametrů výpočtu programu Transport je uloženo v souboru „Transport.ini“, který se nachází společně se spustitelným souborem „Transport.exe“ v adresáři „Run“ na přiloženém CD. Nastavení parametrů programu React je nutné provést upravením souboru „ScriptVSE.rea“ v podadresáři „GWB“ (popis následuje v dalším odstavci). Vstupní data jsou uložena v souborech v adresáři „Run“ a až na jedinou výjimku v nich nedošlo k žádným úpravám. Tou je pouze opravení složení jednotlivých roztoků v souboru „Tab3Roztoky.txt“ zmíněné v kapitole 5.6 Kombinovaná metoda. Jde o upravenou tabulku vytvořenou programem PhreeqC. Chceme-li změnit složení vstupních roztoků, stačí změnit koncentraci v příslušném sloupci a pouze v takovém řádku, který obsahuje jen příslušný roztok, nikoli jeho kombinaci s jiným roztokem. Se zjednodušením tohoto nastavování se počítá v rámci lepší práce se vstupními roztoky, které je popsáno v téže kapitole. Úpravy tohoto souboru se nedoporučují.

S nastavením vlastností roztoků přímo souvisí i nastavení programu React pomocí skriptu. Jestliže uživatel nemá znalosti o práci se skripty v programu React, nedoporučují se ani větší zásahy do tohoto souboru. Pro testování výpočtů je důležité pouze nastavení

srážení jednotlivých minerálů, které lze provést poměrně lehce. Pro názorný příklad uvádím výřez z příslušného souboru „SkriptVSE.rea“ (obr. A 1).



```
script start
# set up the input and output.
set in_id [open "vstup.txt" r]
set out_id [open "PracvystupGWB.txt" w]
fconfigure $out_id -encoding unicode

# First line contains column headers; check for unicode.
gets $in_id headers
if {[string is ascii $headers]} {
    close $in_id
    set in_id [open "vstup.txt" r]
    fconfigure $in_id -encoding unicode
    gets $in_id headers
}

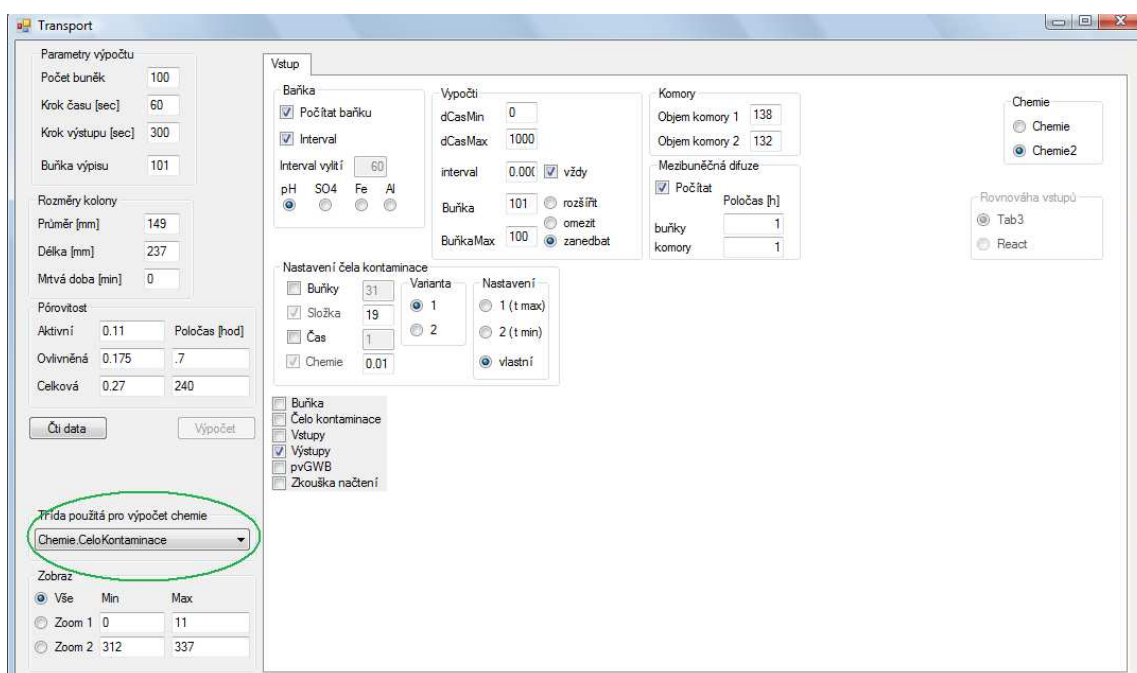
# Loop through remaining lines.
gets $in_id aline
report set_digits 10
set první 0
while {$aline != ""} {
    set i 0
    reset; balance on H+
    decouple NH4+
    suppress all
    unsuppress Alunite, Gypsum, Gibbsite, Fluorite
    unsuppress FeO(c)
```

obr. A 1: Část souboru „Skript.rea“ - Zeleně je zvýrazněno nastavení srážení pětice uvedených minerálů. Jako příklad práce skriptu uvádím ještě nastavení vstupního a výstupního souboru (modrá barva), či počtu platných číslic při výměně dat mezi programy (červená barva).

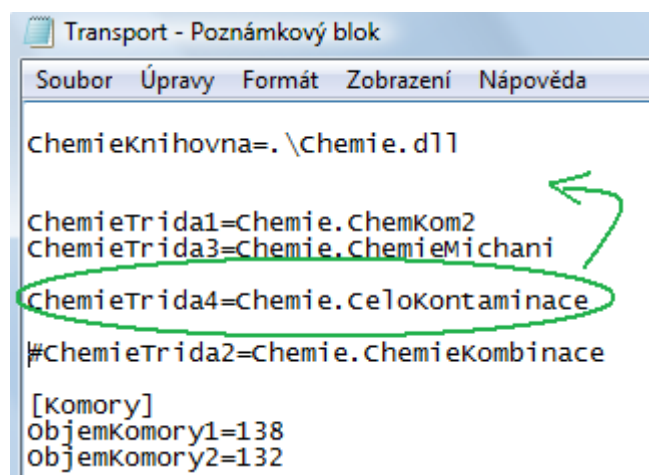
A.1 Nastavení výpočtu jednotlivých metod

Toto nastavení se buď provede v rozbalovací příkazové liště, jak je zeleně znázorněno na obr. A 2, nebo zkopírováním na první místo seznamu jednotlivých metod v souboru „Transport.ini“, což můžeme vidět na obr. A 3. Tím dojde k vybrání metody s takovými parametry, které jsou nastaveny v pravé části okna programu Transport. Při úpravách nastavení počtu buněk, časového kroku, či parametrů kolony včetně aktivní porózity by měl uživatel následně zmáčknutím tlačítka „Čti data“ ověřit, zda nenastavil příliš velký časový

krok. Program nabídne okno s maximální přípustnou hodnotou odhadnutou ve **(2-4)**. Je-li uživatel spokojen s nastavenými parametry výpočtu, může ho spustit stiskem tlačítka „Výpočet“. Po proběhnutí výpočtu se k záložce „Vstup“ přidají záložky s grafickým znázorněním velikosti průtoku a výslednými hodnotami koncentrací. Informace o práci s těmito záložkami můžeme hledat ve [2], což ale není nezbytně nutné, neboť je velmi intuitivní. Z toho důvodu se jí zde nebudeme zabývat. Pouze poznamenejme, že nastavení hodnot na ose x se provádí pomocí položek „Zoom“ pod zvýrazněnou rozbalovací lištou.



obr. A 2: Celé okno nastavení programu Transport. Zeleně je zvýrazněna rozbalovací lišta pro výběr jednotlivých metod.

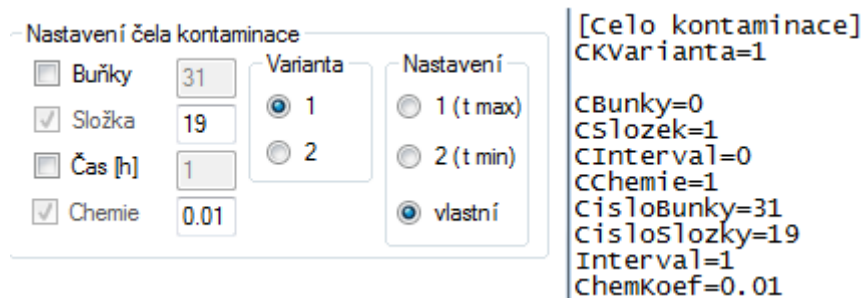


obr. A 3: Část souboru „Transport.ini“. Nastavení jednotlivých metod.

Při popisu dalších nastavení budeme vycházet už jen z částí okna programu Transport a to kvůli lepší přehlednosti. Vzhledem k nepřítomnosti dalších rozbalovacích lišt či menu, je orientace v nastavení programu poměrně snadná.

A.2 Nastavení parametrů čela kontaminace

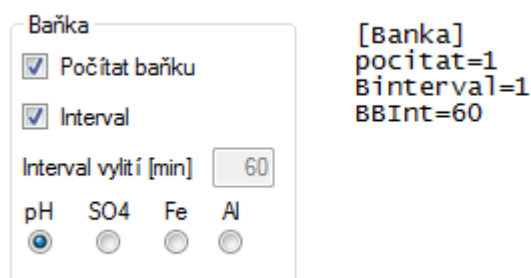
Toto nastavení provádíme po nebo i před výběrem požadované metody. Možnosti nastavení v levé části okna (obr. A 4) jsou stejné pro obě varianty. Nastavení v pravé části jsou pouze příklady možných hodnot parametrů. Pro přesnější rychlý výpočet je asi nejlépe zvolit jako základ variantu „1“ s nastavením „1 t(max)“ a pouze měnit koeficient citlivosti, který se nachází vpravo od nápisu „Chemie“. Zaškrtnutím položky „Buňky“ dojde k hledání čela kontaminace pouze v uvedené buňce a zaškrtnutím položky „Čas“ bude hledání čela kontaminace v každé buňce prováděno vždy nejdříve po proběhnutí časového úseku nastaveného vpravo od příslušné položky. Dvě poslední nastavení slouží spíše pro práci na úpravách modelu a není doporučeno měnit jejich nastavení. Stejně tak nedoporučujeme měnit číslo složky, podle které se hledá čelo kontaminace (složka 19 – sírany). Nastavení v souboru Transport.ini (obr. A 4, pravá část) odpovídá nastavení v příslušném okně. Číslo varianty se volí 1 nebo 2 za rovnítkem u „CKVarianta“. Další čtyři řádky označují po řadě skutečnost, jestli je či není zaškrtnutá příslušná položka. Přičemž další čtyři řádky odpovídají nastavení hodnot jednotlivých parametrů obdobně jako v okně programu. I zde se doporučuje měnit pouze koeficient citlivosti „ChemKoef“.



obr. A 4: Část okna nastavení programu Transport a část textového dokumentu „Transport.ini“. Nastavení čela kontaminace.

A.3 Nastavení pro baňku

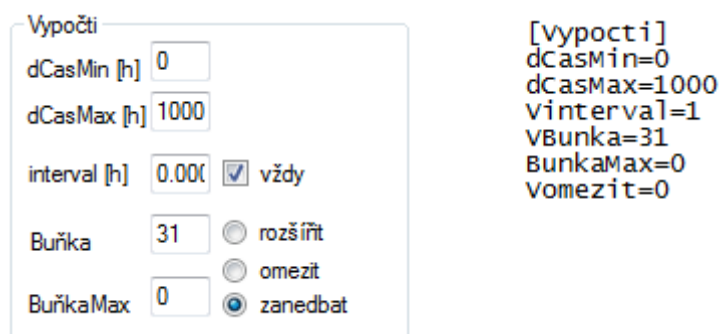
Hlavní informace je umístěna hned v první možnosti tohoto nastavení (obr. A 5). Je-li zaškrtnuta, či je-li nastaveno „pocitat=1“, výpočet rovnováhy v baňce proběhne bez ohledu na další nastavení. Kdy bude tato rovnováha počítána, určíme pomocí následujícího popisu. Jestliže není zaškrtnuta položka „Interval“ („Binterval=0“), počítá se rovnováha v baňce vždy po uplynutí úseku nastaveného u intervalu vylití („BBInt=60“). Jestliže tato možnost zaškrtnuta je („Binterval=“ a číslo pořadí jednotlivých možností – 1 pro pH atd.), počítá program rovnováhu v intervalech, které jsou pevně určeny dobami měření jednotlivých veličin (soubor „ChemAnalyzy.txt“).



obr. A 5: Část okna nastavení programu Transport a část textového dokumentu „Transport.ini“. Výpočet rovnováhy v baňce.

A.4 Omezení či rozšíření metod

Důležitá nastavení, která mohou mít vliv na všechny metody, nalezneme pod označením „Vypočti“ obr. A 6. Interval, ve kterém je povoleno počítání srážení se zadává v prvních dvou oknech. Jestliže je hodnota v prvním z nich větší než nula, nebo ve druhém nižší než 336 (což je maximální doba výpočtu pro danou kolonu), dojde k omezení výpočtu rovnováhy bez ohledu na zvolenou metodu. Další řádek je doporučen nenastavovat, neboť omezuje výpočet rovnováhy v zadaných intervalech. Toto nastavení má opět význam spíše při úpravách programu. Parametry ve spodní části okna mohou ovlivnit libovolnou metodu. Nestane se tak v případě, že je zaškrtnuto políčko „zanedbat“ („Vomezit=0“). Je-li zaškrtnuta možnost „rozšířit“ („Vomezit=1“), přidá se k vybrané metodě výpočet rovnováhy ve všech buňkách shora omezených číslem buňky „BuňkaMax“ včetně, a také v buňce s číslem „Buňka“. Obdobně vybráním možnosti „omezit“ („Vomezit=2“) zakážeme výpočet rovnováhy v daných buňkách.



Parameter	Value
dCasMin [h]	0
dCasMax [h]	1000
interval [h]	0.001
Buňka	31
BuňkaMax	0
Method	zanedbat

```
[vypocti]
dCasMin=0
dCasMax=1000
vinterval=1
VBunka=31
BunkaMax=0
Vomezit=0
```

obr. A 6: Část okna nastavení programu Transport a část textového dokumentu „Transport.ini“. Slouží k omezení či rozšíření výpočtu rovnováhy pro použitou metodu.

A.5 Objem komor a poločasy výměn

V horní části obr. A 7 je pouze udán objem vstupní a výstupní komory zjištěný ve zprávě [10]. V další části je možnost nastavení poločasů výměny mezi jednotlivými buňkami a mezi buňkami a komorou. Označení „Mezibuněčná difúze“ je pouze pracovní. Výpočet se povolí či zakáže nastavením položky „Počítat“ („PocPVMB“). Poločasy výměny byly testovány od hodnoty 0,1 h („PVMB1“ a „PVMB2“).

Komory		[POROVITOST]
Objem komory 1	138	na=0.11
Objem komory 2	132	nc2=0.175
Mezibuněčná difuze		nc3=0.27
<input checked="" type="checkbox"/> Počítat	Poločas [h]	; polocasy vyrovnani [hod]
buňky	1	Polocasvyrovnani2=.7
komory	1	Polocasvyrovnani3=240
		PocPMB=1
		PVMB1=1
		PVMB2=1

obr. A 7: Část okna nastavení programu Transport a část textového dokumentu „Transport.ini“. Nastavení poločasů výměny.

A.6 Další nastavení

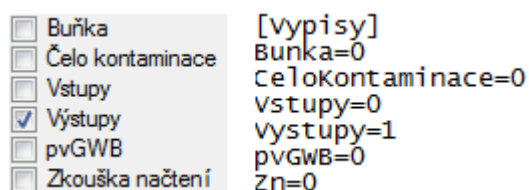
Tato položka slouží k nastavení způsobu výpočtu (obr. A 8). Vybírání položky „Chemie“ („Chemie2=1“) není doporučeno, neboť jde o možnost spouštět výpočet rovnováhy pro každou buňku zvlášť, což je časově zbytečně náročné. Navíc tato varianta nemusí správně fungovat s některými novějšími variantami nastavení výpočtu.

Chemie	[CHEMIE]
<input type="radio"/> Chemie	Chemie2=1
<input checked="" type="radio"/> Chemie2	

obr. A 8: Část okna nastavení programu Transport a část textového dokumentu „Transport.ini“. Starší a nová verze výpočtů rovnováhy.

Následující nastavení (obr. A 9) slouží pro povolení vypisování různých částí výpočtu. Důležité jsou hlavně položky „Vstupy“ a „Výstupy“, které umožňují uložení veškerých vstupů a výstupů používaných při komunikaci mezi programy React a Transport, což může být využito při práci s nastavováním parametrů modelu. Zvolením položky „Čelo kontaminace“ dojde při každém druhu výpočtu k uložení textového souboru do složky nazvané obdobně jako zvolená položka. Tento textový soubor obsahuje časy a buňky nalezeného čela kontaminace pro zadané nastavení programu Transport. Navíc se po uložení tento soubor přejmenuje v závislosti na odhadované době trvání takového výpočtu. Důležitým

upozorněním je, že po opětovném spuštění výpočtu programu se všechny tyto soubory mažou.



obr. A 9: Část okna nastavení programu Transport a část textového dokumentu „Transport.ini“. Nastavení různých výpisů.

Bez správného nastavení místa uložení programu React může být jeho spouštění problematické. Pro zamezení vzniku takových problémů je možné místo, kde program Transport tento soubor nalezne, nastavit v souboru „Transport.ini“ ([obr. A 10](#)). Složku s ostatními používanými soubory je možné mít umístěnou kdekoli v počítači. Při používání skriptů nemusí být nezbytně nutné správnou cestu nastavovat.

```
[Ostatni nastaveni]
cesta=c:\\Program Files\\Gwb7\\react.exe
Tab3=1
```

obr. A 10: Část souboru „Transport.ini“. Nastavení místa uložení programu React.

Další možností, která byla dodatečně přidána do vlastního programu hlavně z důvodu testování, je nastavení buňky kolony, z níž se v průběhu výpočtu ukládají koncentrace jednotlivých složek do výstupního souboru celého programu ([obr. A 11](#)). Tato možnost může sloužit například k zobrazení situace v libovolné buňce. Pozor na nastavení delšího časového kroku, než je krok výpisu. Jestliže je krok výpisu kratší než časový krok, pak program krok výpisu nastaví na hodnotu časového kroku. Výpočet proběhne bez problémů, ale uložený soubor „Transport.ini“ bude uložen bez této úpravy.

```
[PRM_MODELU]
nBunek=30
; casovy krok [sec]
KrokCasu=200
; krok vypisu hodnot [sec]
KrokPis=300
Bunkavypisu=31
```

obr. A 11: Část souboru „Transport.ini“. Nastavení počtu buněk, časového kroku, kroku výpisu a buňky výpisu.

A.7 Automatické spouštění

Po skončení celého výpočtu se program táže, zda uživatel chce uložit výsledky. Je-li toto povoleno, výsledky se uloží do podsložky ve složce „Uloženo“. U takto uložených výsledků nedochází k jejich přemazání, ale vždy se vytvoří složka nová. Z toho důvodu je možné použít i automatické spouštění programu Transport nastavením hodnoty „auto“ v souboru „Transport.ini“ na hodnotu 1. Pomocí tohoto nastavení a použití například *.bat souborů je možné nastavit více výpočtů za sebou bez nutnosti neustálé kontroly uživatelem, neboť s tímto nastavením provede program výpočet plně automaticky včetně uložení výstupních souborů. Jen je potřeba zajistit výměnu souboru „Transport.ini“. Tento soubor se také automaticky zkopíruje do složky s výstupy, aby bylo možné později určit, o jaký výpočet šlo. Stejně tak se do výstupní složky navíc uloží výstupy z počítání rovnováhy v baňce pro pH, SO₄-2 a K společně se souborem „error.gwb“, ve kterém jsou uloženy údaje o nespočtení rovnováhy.

B. Obsah CD

1. Zdrojové kódy programu Transport
2. Program Transport se vstupními daty
3. Několik vstupních souborů s různým nastavením jednotlivých parametrů
4. Zdroje některých grafických výstupů